Vergleichende Untersuchungen

über

die Ermittelung des Wirkungswertes einer salzsauren Zinnchlorürlösung

unter Anwendung verschiedener Urprüfungssubstanzen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Richard Harster

aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1909.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1909.

Vergleichende Untersuchungen

über

die Ermittelung des Wirkungswertes einer salzsauren Zinnchlorürlösung

unter Anwendung verschiedener Urprüfungssubstanzen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Richard Harster
aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der K Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Dem Vorstande desselben, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann, sowie Herrn Dr. Karl Daniel, Assistent an genanntem Institute, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die Arbeit entstand, fühle ich mich zu herzlichem Danke verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0035

Einleitung.

Bei der vielseitigen Anwendung salzsaurer Zinnchlorürlösungen als Reduktionsmittel z. B. bei der Bestimmung von Ferrisalz- und Cuprisalzlösungen, von Salpetersäure etc. ist es von grosser Wichtigkeit, ein Verfahren zu besitzen, das gestattet, den Wirkungswert einer solchen Lösung mit möglichst grosser Genauigkeit zu bestimmen. Die bisher angewandten Methoden scheinen jedoch bezüglich ihrer Brauchbarkeit unter sich nicht gleichwertig zu sein. Jedenfalls liegen bis jetzt exakte vergleichende Untersuchungen nach dieser Richtung nicht vor, ein Mangel, der als sehr störend empfunden wird, sodass Versuche zu dessen Beseitigung wohl kaum eine besondere Begründung erfordern. Diesem Bedürfnis entgegenzukommen, ist Zweck der vorliegenden Arbeit.

Da zusammenhängende Untersuchungen über diesen Gegenstand bisher nicht ausgeführt wurden, soll die Literaturübersicht jeweils bei den einzelnen Abschnitten gegeben werden.

Vorbereitender Teil.

I. Konzentration, Zusammensetzung und Eigenschaften der Lösungen.

a) Die Zinnchlorürlösung.

Zunächst hat man sich darüber klar zu sein, welche Konzentration der Zinnchlorürlösung gegeben werden muss, und wie gross ihr Gehalt an freier Salzsäure bemessen werden soll. Die Mehrzahl der Autoren, wie Fresenius[1]), Eder[2]), Post[3]), Winkler[4]) und Treadwell[5]) empfehlen eine annähernd $^1/_2$ normale Zinnchlorürlösung mit einem Salzsäuregehalt von dem Verhältnis 1:2 oder 1:4. Reinhardt[6]) dagegen bedient sich nur einer $^4/_{10}$ normalen, also etwas schwächeren Lösung, deren Gehalt an freier Salzsäure jedoch gleichfalls einem Verhältnis 1:2 entspricht.

Bekanntlich treten bei dem Titrieren von Zinnchlorür mit einem Oxydationsmittel z. B. mit Jodlösung, ziemlich beträchtliche Unregelmässigkeiten auf, die sich darin äussern, dass immer mit zunehmender Verdünnung des Zinnchlorürs die Mengen des verbrauchten Oxydationsmittels abnehmen. Während man nun im allgemeinen glaubte, den im Wasser absorbierten freien Sauerstoff als die wesentliche Ursache dieser Schwankungen ansehen zu müssen, hat

[1]) Z. anal. Ch. **1**, 26. (1862).
[2]) Z. anal. Ch. **16**, 282. (1877).
[3]) Lehrbuch. d Ch. Techn. Anal. 412.
[4]) Titriermethode, 2. Auflage, 111.
[5]) Lehrbuch d. anal. Ch. 2, 474.
[6]) Stahl und Eisen. 704. (1884).

Mohr behauptet, dass dies nicht der Fall sein könne, da nämlich dieselben Unregelmässigkeiten auftreten, wenn man statt mit Wasser, mit Zinnchlorürlösung verdünnt, welche ja keinen freien Sauerstoff enthalten kann. Mohr[1]) und nach ihm Lenssen[2]), glaubten daher den eigentlichen Grund der merkwürdigen Abweichung in einer unvollständigen Reaktion erblicken zu müssen. Demnach würde sich also Zinnchlorür in saurer Lösung nicht vollständig in Zinnchlorid überführen lassen.

Dieser Ansicht trat nun Benas[3]) entgegen, indem er nachwies, dass einerseits nach Beendigung der Reaktion kein Zinn der niedrigeren Oxydationsstufe mehr vorhanden ist, und dass andererseits die Konzentration oder der Säuregehalt der Zinnchlorürlösung nur bei Gegenwart von Sauerstoff einen Einfluss auf die Titrationsergebnisse hat, indem nämlich

1. durch wechselnde Mengen lufthaltigen Wassers auch verschiedene Mengen Sauerstoff eingeführt werden und
2. ein wechselnder Säuregehalt die Schnelligkeit der durch den absorbierten Sauerstoff bewirkten Oxydation des Zinnchlorürs ändert.

Einwandfreie Versuche von Scheurer-Kestner[4]) haben nun zu der Erkenntnis geführt, dass eine verdünnte Zinnchlorürlösung unbeständiger ist als eine konzentrierte, da nämlich durchgeleiteter Sauerstoff von der letzteren überhaupt nicht, von einer verdünnten Lösung dagegen rasch aufgenommen wurde, und zwar unter Bildung von Zinnchlorid und Zinnoxyd. Namias[5]) hat ferner den Nachweis erbracht, dass eine Zinnchlörürlösung zwecks Erhöhung ihrer Haltbarkeit auch stark salzsauer sein muss.

Bekanntlich neigen verdünntere Zinnchlorürlösungen zu Trübungen, indem sich infolge von Oxydation schwer-

[1]) Titriermethode I, 287.
[2]) Journ. f. pr. Ch. 78, 193. (1859).
[3]) Dissertation, 1884. Berlin. (Ref. Chem. Centr. Bl. 1884.)
[4]) Compt. rend. 52, 531.
[5]) Gz. 19, 473—76. (Ref. Chem. Centr. Bl. 1891.)

folgend, suchte ich durch Zugabe eines blanken Platinbleches in den Kolben eine Beschleunigung des Lösungsprozesses zu erzielen. Gegen Ende der Reaktion, d. h. bevor die Wasserstoffentwicklung merklich nachliess, wurde zur Verhinderung einer Oxydation des gebildeten Zinnchlorürs noch ein kräftiger Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet. Nach beendigter Lösung wurde sodann abfiltriert und der verbleibende Rückstand mit einem Teile des zum Verdünnen bestimmten Wassers oberflächlich gewaschen. Nach erfolgter Verdünnung der Zinnchlorürlösung auf 3 Liter wurde dann mit Hilfe von reinem Jod eine Gehaltsbestimmung ausgeführt, die, wie vorauszusehen war, einen zu hohen Reduktionswert der Lösung ergab. Durch weitere entsprechende Verdünnung mit der berechneten Menge 5 f. n. Salzsäure wurde die Lösung schliesslich auf die gewünschte halbnormale Konzentration gebracht.

Für die Praxis genügt es, eine Lösung von Zinnchlorür so darzustellen, dass etwa 30 g Stanniol in 450 cc conc. Salzsäure unter Einhaltung der oben erwähnten Vorsichtsmassregeln gelöst werden, worauf die Lösung mit Wasser auf einen Liter zu verdünnen ist. Die oben angegebenen Zahlen bieten indess den Vorteil einfacherer Verhältnisse für die systematische Aenderung der Konzentrationen und verdienen daher zur Anstellung vergleichender Untersuchungen den Vorzug vor den letztgenannten Zahlen. Will man zur Auflösung des Zinns von einer schwächeren Säure, etwa von sechsfachnormaler, 20%iger Salzsäure ausgehen, so hat man selbstverständlich ein entsprechend grösseres Volumen $(v \cdot \frac{12,6}{6})$ Salzsäure in Anwendung zu bringen.

Der Empfindlichkeit der Zinnchlorürlösungen gegen Sauerstoff wird ausser durch die bereits erwähnte Erhöhung der Zinn- und Salzsäurekonzentrationen nach dem Vorgang von Fresenius noch dadurch Rechnung getragen, dass man aus den Standgefässen, die zur Aufbewahrung der Lösung dienen, die Luft durch Kohlensäure verdrängt und

durch Benützung von Zu- und Ablaufbüretten die Berührung der Lösung mit der Luft nach Möglichkeit verhindert.

b) Die Jodlösung.

Bei der Gehaltsbestimmung einer Zinnchlorürlösung sowohl, wie auch bei deren praktischer Verwendung, z. B. bei der von Fresenius[1]) ausgearbeiteten Methode der Bestimmung von dreiwertigem Eisen, spielt bekanntlich eine Jodlösung als Hilfsflüssigkeit eine wichtige Rolle, ohne dass deren Gehalt genau bekannt zu sein braucht. Da Jodlösungen nicht unverändert haltbar sind, und jedesmal der Wirkungswert zwischen der Zinnchlorürlösung und der betreffenden Jodlösung gesondert festgestellt werden muss, so genügt in diesem Falle eine annähernd $^1/_{10}$normale Jodlösung, die nicht genau gestellt zu sein braucht.

Während man sich nun in der Massanalyse für gewöhnlich mit dieser $^1/_{10}$normalen Lösung begnügt, bediente ich mich mit Vorteil noch einer zweiten, wesentlich schwächeren Jodlösung, die nur zum feinen Austitrieren des Zinnchlorürs verwendet wurde. Diese Lösung bereitete ich jedesmal kurz vor Ausführung einer Bestimmung in der Weise, dass ich einen Teil der $^1/_{10}$normalen Jodlösung mit Wasser genau auf das Zehnfache verdünnte, wodurch ich eine $^1/_{100}$normale Lösung erhielt. Die stärkere der beiden Lösungen wurde in einer Bürette, die in $^1/_{20}$ cc geteilt war, die schwächere dagegen in einer solchen mit $^1/_{10}$ cc Teilung gemessen. Durch die Mitverwendung einer so schwachen Lösung konnte der bei der Feststellung des Umschlagpunktes unvermeidliche Ueberschuss an Jodlösung in einfacher Weise auf ein Minimum eingeschränkt werden. Zunächst erfolgte natürlich stets die Titration des Zinnchlorürs mit der $^1/_{10}$ normalen Lösung bis zu dem Punkte, wo die durch einen Tropfen dieser Lösung verursachte Gelbfärbung bezw. Blaufärbung bei Stärkezusatz nur mehr langsam verschwand. Dann wurde zur Vermeidung von Schätzungsfehlern der Meniscus der Jodlösung auf den

[1]) Z. anal. Ch. **1**, 26. (1862) und Lehrb. 6. Auflage, **2**, 288.

nächsten Teilstrich der Bürettenskala genau eingestellt und der noch verbleibende geringe Rest an Zinnchlorür mit der $^1/_{100}$normalen Jodlösung genau austitriert. Selbst ein eventueller Ueberschuss von einem ganzen Tropfen [1]) dieser Jodlösung entspricht dann nur etwa $^1/_{1000}$ cc der Zinnchlorürlösung, während ein Tropfen der $^1/_{10}$normalen Jodlösung bereits $^1/_{100}$ ccm Zinnchlorür, also einer mit feinen Büretten leicht messbaren Menge äquivalent wäre.

Was nun die Haltbarkeit der Jodlösung betrifft, so ist besonders die nachteilige Einwirkung des Lichtes hervorzuheben. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch nicht, die Auffüllung der Büretten etwa mit Hilfe eines Heberrohres, ähnlich wie dies bei den Zu- und Ablaufbüretten [2]) geschieht, zu bewirken, da dies die Anbringung umständlicher Lichtschutzvorrichtungen erfordern würde. Besondere Aufmerksamkeit ist auch dem Umstande zuzuwenden, dass Jodjodkaliumlösungen beim ruhigen Stehen Jodkriställchen ausscheiden. Da die Folgen einer derartigen Veränderung der Lösung (Konzentrationsverminderung und Gefahr des Verschleppens von Jodkriställchen in die zu titrierende Flüssigkeit) sehr ungünstig auf die Resultate einwirken können, empfiehlt es sich, die im Dunkeln aufbewahrte Lösung öfter umzuschütteln und sich vor dem Gebrauch von ihrer Homogenität zu überzeugen. Ausserdem ist es sehr zweckmässig, die Jodbürette unmittelbar vor Ausführung einer Titration mit der Jodlösung mehrmals auszuspülen und diese dann nochmals gut zu mischen. Um nun zu erfahren, innerhalb welcher Grenzen sich etwaige Fehler, verursacht durch die Veränderlichkeit der Jodlösung, bewegen könnten, stellte ich zwei verschiedene Reihen von Titrationen an. Jedesmal wurde 1 ccm Zinnchlorür genau abgemessen und unter Zuhilfenahme von Stärke mit Jodlösung bis zum Eintritt der Blaufärbung titriert.

[1]) 1 Tropfen zu rund $^1/_{20}$ ccm angenommen.

[2]) Zur Vermeidung von Kautschukverbindungen müsste in diesem Falle die Auffüllung der Bürette natürlich von ihrem oberen Ende aus, statt wie üblich von unten her, erfolgen.

I. Reihe. Die Jodlösung etwa 6 Wochen lang in einer dem Tageslicht ausgesetzten Standflasche mit Heberrohr aufbewahrt.	II. Reihe. Die Jodlösung etwa 6 Wochen lang im Dunkeln aufbewahrt und vor dem Auffüllen der Bürette kräftig umgeschüttelt.
Jodverbrauch für 1 cc Zinnchlorürlösung.	
Nr. 1. 5,32 cc $^1/_{10}$norm. Jodlsg.	Nr. 13. 5,32 cc $^1/_{10}$n. Jodlsg.
» 2. 5,32 » » » »	» 14. 5,31 » » » »
» 3. 5,43 » » » »	» 15. 5,32 » » » »
» 4. 5,40 » » » »	» 16. 5,32 » » » »
» 5. 5,36 » » » »	» 17. 5,32 » » » »
» 6. 5,36 » » » »	» 18. 5,31 » » » »
» 7. 5,36 » » » »	» 19. 5,31 » » » »
» 8. 5,39 » » » »	» 20. 5,32 » » » »
» 9. 5,36 » » » »	» 21. 5,32 » » » »
» 10. 5,34 » » » »	» 22. 5,31 » » » »
» 11. 5,37 » » » »	» 23. 5,32 » » » »
» 12. 5,35 » » » »	» 24. 5,31 » » » »
Mittelwert: 5,36 cc $^1/_{10}$norm. Jodlsg.	Mittelwert: 5,32 cc $^1/_{10}$n. Jodlsg.

Ein Vergleich der beiden Mittelwerte lässt erkennen, dass die in einer Standflasche aufbewahrte und dem Lichte ausgesetzte Jodlösung schwächer geworden war, da zur Oxydation der gleichen Zinnchlorürmenge in diesem Falle 0,04 cc Jod mehr verbraucht wurde. Ein Vergleich der Einzelwerte miteinander ergibt auch insofern einen Unterschied, als die Resultate der ersten Reihe unter sich viel geringere Uebereinstimmung zeigen, als die der zweiten, eine Erscheinung, die wohl darauf zurückgeführt werden muss, dass die in der Standflasche aufbewahrte Lösung durch Ausscheidung kleinster, in der Flüssigkeit suspendierter Jodkriställchen ihre Homogenität einbüsste.

II. Stärke als Indikator.

Bei der Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Jod wurde früher allgemein Stärkelösung als Indikator angewandt, da das Auftreten einer Färbung (blaue Jod-

stärke) von dem Auge meist schärfer erkannt wird, als das Verschwinden einer solchen. Gleichwohl sind die Ansichten der Autoren über die Zweckmässigkeit eines solchen Zusatzes zur Zinnchlorürlösung geteilt. Während nämlich Pflüger von einer Verwendung der Stärke absieht, und zwar mit der Begründung, dass das Auge für den gelben Farbenton des gelösten Jods sehr empfindlich sei, verzichten anderseits Chapmann und Schenk[1]) aus dem Grunde darauf, weil Zinnchlorür durch organische Substanzen, wie Stärke, oxydiert würde. Im grossen ganzen wurde sie jedoch allgemein als Indikator bei Titrationen mit Zinnchlorür und Jod beibehalten, wobei gelegentlich empfohlen wird, die Stärke zur Vermeidung eines eventuell schädlichen Einflusses auf die Zinnchlorürlösung erst gegen Ende der Titration der Lösung zuzusetzen. Die Ansicht Pflügers über die grosse Empfindlichkeit des Auges für die gelbe Farbe des gelösten Jods kann ich bestätigen. Ich konnte mich davon überzeugen, dass die Jodfärbung noch in solchen Verdünnungen zu erkennen ist, bei denen die Jodstärkereaktion bereits ausbleibt. Ein Tropfen einer $^1/_{10}$ normalen Jodlösung färbte nämlich eine Menge von 300 cc Wasser noch deutlich gelb, während die gleiche Jodmenge die Stärke schon in einer Verdünnung von 140 cc Wasser nicht mehr zu bläuen vermochte.[2]) Daraus würde also folgen, dass das Ende der Reaktion beim Titrieren auf Gelb früher zu erkennen wäre, als beim Titrieren mit Indikator. Dieses Verfahren wäre aber wohl nur dann möglich, wenn die zu titrierende Lösung absolut farblos ist. Dies trifft aber bei stark salzsauren Zinnchlorürlösungen nicht ganz zu, da solche immer einen leichten Stich ins Gelbe zeigen. Ausserdem können sich bei der Feststellung so geringer Nuancenänderungen Reflexwirkungen, ausgehend von etwa in der Nähe des Arbeitsplatzes befindlichen gelben Gegenständen leicht störend bemerkbar machen. Jedenfalls könnte eine solche Methode

[1]) The Laboratory Vol. **1**, 152 (1867) und Z. anal. Ch. **6**, 372. (1867).

[2]) Ueber die Erhöhung der Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion s. S. 11.

nicht ohne Bedenken angewandt werden. Es ist daher vorteilhafter, sich bei der Titration von Zinnchlorür der Stärke als Indikator zu bedienen, zumal es mir durch folgende Versuche gelungen ist, nachzuweisen, dass ein Stärkezusatz auf den Wirkungswert einer Zinnchlorürlösung keinen nennenswerten Einfluss ausübt und ausserdem auch die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion ganz wesentlich erhöht werden kann. Zur Prüfung der von Chapmann und Schenk gegen die Anwendung von Stärke erhobenen Einwände (s. S. 10) titrierte ich gleiche Mengen Zinnchlorür mit Jodlösung, das eine Mal ohne, das andere Mal mit Stärkezusatz. Im letzteren Falle wurden jedesmal gleiche Volumina (2 cc) meiner Stärkelösung, entweder schon zu Beginn der Titration, oder kurz vor deren Beendigung der Lösung hinzugefügt.

Jodverbrauch für 5 cc Zinnchlorürlösung.

I. Ohne Stärkezusatz.	II. Stärke zu Beginn der Titration zugesetzt.
Nr. 25. 24, 30 cc $^1/_{10}$ n · Jodl.	Nr. 28. 24, 30 cc $^1/_{10}$ n · Jodl.
» 26. 24, 30 » » »	» 29. 24, 30 » » »
» 27. 24, 30 » » »	» 30. 24, 30 » » »

III. Stärke kurz vor Beendigung der Titration zugesetzt.

Nr. 31. 24, 30 cc $^1/_{10}$ n · Jodl.
» 32. 24, 30 » » »
» 33. 24, 30 » » »

Obwohl nun die Stärke in der zweiten Versuchsreihe während der ganzen Dauer der Titration Gelegenheit zu einer Einwirkung auf Zinnchlorür hatte, war dennoch keine messbare Veränderung des Wirkungswertes dieser Lösung eingetreten. Demnach folgt daraus, dass der Anwendbarkeit der Stärkelösung als Indikator in dieser Hinsicht nichts im Wege steht.

Es war nun noch notwendig, die Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärkereaktion festzustellen, um Anhaltspunkte über die Fehlergrenzen bei der Titration mit Indikator zu gewinnen. Nach Stromeyer soll noch $^1/_{450000}$ in Wasser aufgelöstes Jod durch merkliche Blaufärbung der Stärke angezeigt werden, während nach Las-

saigne[1]) die Grenze der Sichtbarkeit zwischen $^1/_{200000}$ und $^1/_{400000}$ fällt. Meineke[2]) hat ferner nachgewiesen, dass der Eintritt der Jodstärkereaktion durch die Anwesenheit von Jodkalium beschleunigt wird und durch exakte Versuche festgestellt, dass das Jodkalium dabei nicht zu dem Bestandteil der blauen Verbindung gehört. Eine beschleunigende Wirkung auf den Eintritt der Reaktion üben auch noch andere anorganische Salze aus, durch deren Anwesenheit überdies noch die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht wird. Am stärksten wirken in dieser Hinsicht die Jodide, und zwar in erster Linie das des Kaliums, dann folgen die Chloride und Sulfate. Die Angaben Meineke's werden von Pinnow[3]) bestätigt.

Auf Grund dieser Angaben führte ich mit Hülfe einer $^1/_{100}$ normalen Jodlösung zunächst eine Anzahl von Versuchen über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion in wässriger Lösung aus. Für das erste erkennbare Auftreten der Blaufärbung in verschieden grossen Wassermengen fand ich folgende Grenzwerte:

Angewandte Wassermenge.[4])		Verbrauchte Jodmenge.		
Nr. 34.	5 cc Wasser	0,05 cc $^1/_{10}$ n. Jodl.	= 1	Tropfen Jodlösung
» 35.	10 » »	0,05 » » »	= 1	» »
» 36.	12 » »	0,05 » » »	= 1	» »
» 37.	13 » »	0,05 » » »	= 1	» »
» 38.	14 » »	0,05 » » »	= 1	» »
» 39.	15 » »	0,10 » » »	= 2	Tropfen Jodlösung
» 40.	20 » »	0,10 » » »	= 2	» »
» 41.	22 » »	0,10 » » »	= 2	» »
» 42.	24 » »	0,10 » » »	= 2	» »
» 43.	26 » »	0,15 » » »	= 3	Tropfen Jodlösung
» 44.	30 » »	0,15 » » »	= 3	» »
» 45.	35 » »	0,15 » » »	= 3	» »
» 46.	37 » »	0,15 » » »	= 3	» »
» 47.	39 » »	0,20 » » »	= 4	Tropfen Jodlösung
» 48.	50 » »	0,20 » » »	= 4	» »
» 49.	53 » »	0,25 » » »	= 5	Tropfen Jodlösung

[1]) Journ. de chim. méd. 513—29. (1832).

[2]) Chem Ztg. **18**, 157—60. (1894).

[3]) Z. anal. Ch. **41**, 485—88. (1902).

[4]) Das Wasser wurde jedesmal mit $^1/_2$ cc Stärkelösung versetzt.

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor, dass die Empfindlichheit der Jodstärkereaktion ganz wesentlich von dem Volumen der zu titrierenden wässrigen Flüssigkeit, bezw. von der Konzentration der Stärkelösung abhängt. Während nämlich zur Erzielung der Blaufärbung in etwa 14 cc Wasser 1 Tropfen einer $^1/_{100}$ n. Jodlösung eben noch genügt, erfordern 53 cc Wasser bereits 5 Tropfen dieser Lösung. In dem auf Seite 10 erwähnten Versuche, wobei eine 10 mal so starke Jodlösung zur Verwendung kam, lag die Empfindlichkeitsgrenze scheinbar entsprechend höher.

Da nun bei den Zinnchlorürtitrationen meist nur salzsaure Lösungen in Betracht kommen, lag es nahe, die Versuche über die Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärkereaktion auch auf salzsaure Lösungen von verschiedener Konzentration auszudehnen. Die folgenden Versuche führte ich in ähnlicher Weise, wie die früher beschriebenen aus, mit dem Unterschiede, dass ich hier statt des reinen Wassers Salzsäure von verschiedener Konzentration verwendete.

Angewandte Salzsäurekonzentration[1].				Verbrauchte Jodmenge.					
Nr. 50.	13cc	3f.n.	Salzsäure	0,35cc	$^1/_{100}$	n.Jodl.	= 3	Tropf.	Jodl.
» 51.	13 »	4 »	»	0,20 »	»	»	= 4	»	»
» 52.	13 »	5 »	»	0,20 »	»	»	= 4	»	»
» 53.	26 »	5 »	»	0,45 »	»	»	= 9	»	»
» 54.	39 »	6 »	»	0,75 »	»	»	= 15	»	»

Ein Vergleich dieser beiden letzten Tabellen zeigt, dass Salzsäure in demselben Sinne wirkt, wie Wasser, jedoch die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion noch in weit höherem Masse beeinträchtigt, als dieses. Auf Grund dieser Ergebnisse wäre demnach die Anwendbarkeit einer sehr schwachen Jodlösung zum Austitrieren stark salzsaurer Zinnchlorürlösungen sehr in Frage gestellt. Da meine Versuche aber voraussichtlich zum grössten Teil in stark salzsaurer Lösung ausgeführt werden mussten, so handelte es sich darum, ein Mittel zu finden, durch das die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion in salzsaurer

[1]) Die Salzsäure wurde jedesmal mit $^1/_2$ cc Stärkelösung versetzt.

Lösung so weit erhöht würde, dass selbst bei Anwendung sehr schwacher Jodlösungen nennenswerte Fehler nicht mehr in Betracht kommen konnten.

Zunächst versuchte ich daher, ähnlich wie Meineke, durch Zusatz von 0,5 cc einer einfach normalen Jodkaliumlösung zu Salzsäure von steigendem Gehalt die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion zu steigern.

Angewandte Mengen.

Nr.	55.	40 cc	1	f. n.	HCl	+	0,5 cc	Stärkel.	+	0,5 cc	1 f. n. JK.
»	56.	40 »	2	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	57.	40 »	3	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	58.	40 »	4	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	59.	40 »	5	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	60.	40 »	6	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	61.	40 »	7	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	62.	40 »	8	»	»	+	»	»	+	»	» »
»	63.	40 »	9	»[1])	»	+	»	»	+	»	» »

Zur Erzeugung der Blaufärbung verbrauchte Jodmenge:

0,15	cc	1/100	n.	Jodlösung
0,25	»	»	»	»
0,40	»	»	»	»
0,45	»	»	»	»
0,50	»	»	»	»
0,05	»	»	»	»
0,15	»	»	»	»
0,25	»	»	»	»
0,40	»	»	»	»

Diese Versuche lassen erkennen, dass die Empfindlichkeit der Reaktion mit steigender Salzsäurekonzentration zunächst abnimmt, um jedoch bei Anwendung von sechsfach normal salzsaurer Lösung plötzlich auf den höchsten Grad der Genauigkeit anzusteigen und dann ebenso stufenweise wieder zu sinken, wie bei den vorhergehenden Konzentrationen. Aus einem Vergleich der beiden letzten Tabellen geht unmittelbar die günstige Wirkung des Zusatzes von

[1]) Die Konzentration noch höher zu steigern, ist unzweckmässig, da sich bereits aus zehnfachnormaler Salzsäure Dämpfe entwickeln, die durch Beschlagen des Bürettenauslaufs leicht zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Jodkalium auf die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion hervor. Gleichzeitig aber erkennt man auch, dass dadurch allein noch nicht alle Fehler beseitigt werden.

Als wesentlich für den früheren oder späteren Eintritt der Blaufärbung in salzsaurer Lösung betrachte ich ferner die Menge der als Indikator angewandten Stärkelösung. Da sich die Wirkung von Jodkalium und Stärke auf die Jodstärkereaktion in demselben Sinne äussert, so können sich beide gegenseitig bis zu einem gewissen Grade sogar vertreten, was aus nachstehender Versuchsreihe deutlich hervorgeht.

	Angewandte Salzsäure-konzentration.				Zusatz wechselnder Mengen Jodkalium und Stärke.[1])						
Nr.	64.	40 cc	9	f. n. HCl	+ 0,5 cc	1	f. n. JK	+ 0,5 cc	Stärke		
»	65.	40 »	»	»	»	0,5	»	»	»	+ 2	»	»
»	66.	40 »	»	»	»	2	»	»	»	+ 0,5	»	»
»	67.	40 »	»	»	»	1	»	»	»	+ 1	»	»
»	68.	40 »	»	»	»	0,5	»	»	»	+ 1	»	»
»	69.	40 »	»	»	»	1	»	»	»	+ 0,5	»	»
»	70.	40 »	»	»	»	2	»	»	»	+ 2	»	»

Zur Erzeugung der Blaufärbung verbrauchte Jodmenge:

0,40 cc $^1/_{100}$ n. Jodlösung
0,20 » » » »
0,20 » » » »
0,25 » » » »
0,30 » » » »
0,30 » » » »
0,05 » » » »

Die hier gewählten Mengen und Konzentrationsverhältnisse der Salzsäure entsprechen denjenigen, die bei den Titerstellungen angewandt wurden. Auf Grund dieser Resultate kann man demnach durch entsprechend grosse Zusätze von Jodkalium und Stärke den nachteiligen Einfluss grosser Verdünnung (40 cc) und hoher Salzsäurekonzentration (9 f. n.) auf die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion vollständig aufheben. Ich habe mich auch daher

[1]) Der Ueberschuss des einen oder des andern Zusatzmittels ist an der Farbe der Jodstärke zu erkennen. Sie ist bei Stärkeüberschuss rein blau, bei überwiegendem Jodkalium dagegen rot violett.

bei den folgenden Titrationen, bei denen eine $^1/_{100}$ normale Jodlösung in Anwendung kam, eines Zusatzes von 2 cc einfachnormaler Jodkaliumlösung und 2 cc Stärkelösung[1]) bedient.

III. Kontrollmaterial.

Um mich unabhängig von der mehr oder minder grossen Reinheit der käuflichen Handelsware zu machen, bemühte ich mich, sämtliches zur Titerstellung zu verwendende Kontrollmaterial entweder selbst aus reinsten Ausgangspräparaten darzustellen, oder wenigstens das beste Handelspräparat durch Umkrystallisieren zu reinigen. Besondere Sorgfalt wurde demnach auf die Darstellung von elementarem Jod, von metallischem Eisen, Eisenoxyd und von Ferrichloridlösung verwendet. Kaliumjodat wurde lediglich wiederholt umkristallisiert.

1. Darstellung von elementarem Jod.

Zur Reindarstellung des Jodes bediente ich mich zweier völlig verschiedener Methoden.

a) Nach De Koninck.

Das von De Koninck angegebene Verfahren zur Darstellung von reinem Jod[2]) beruht auf der Umsetzung zwischen Kaliumjodid und Kaliumbichromat in der Hitze, entsprechend der Gleichung:

$$5\ K_2Cr_2O_7 + 6\ KJ = 6\ J + Cr_2O_3 + 8\ K_2CrO_4$$

Man erhitzt die pulverisierten und getrockneten Salze im Verhältnis 1 Tl. Jodkalium : 1,5 bis 2 Teilen Kaliumbichromat so lange, bis keine Joddämpfe mehr auftreten. Zum Unterschiede von De Koninck, der die Umsetzung in einer

[1]) Anstatt Kartoffelstärke lässt sich mit Vorteil eine nach Lintner hergestellte lösliche Stärke verwenden. J. f. pr. Ch. **34**, 378. (1886). Nach Untersuchungen von Wagner (Z. anorg. Ch. **19**, 427—53) (1899) ergaben sich keine Unterschiede in der Brauchbarkeit der verschiedenen Stärkelösungen in der Jodometrie.

[2]) Bull. Acad. roy. Belgique **17**, 15—32.

Retorte vornahm und die Joddämpfe in einem Erlenmeyerkolben verdichtete, erhitzte ich das Salzgemisch in einem geräumigen Porzellantiegel, dem ein nach Treadwell[1]) konstruiertes, einseitig zugeschmolzenes Kugelrohr aufgesetzt wurde. Das sublimierende Jod setzt sich an dem unteren geschlossenen Ende des mit Leitungswasser kräftig gekühlten Rohres als zusammenhängende kristallinische Kruste ab, die nach dem Erkalten leicht abgenommen werden kann und hierauf einer nochmaligen Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur unterworfen wird. Auf diese Weise erhielt ich das Jod fast in theoretischer Ausbeute.

b) Nach Stas - Meineke.

Um mir für Kontrollversuche Jod noch auf einem anderen Wege darzustellen, benützte ich die von Stas gelegentlich seiner Untersuchungen zur Bestimmung der Atomgewichte angewandte Methode der Reindarstellung elementaren Jodes. Diese bestand im wesentlichen darin, dass das Jod aus einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium durch entsprechende Verdünnung mit Wasser abgeschieden, dann zunächst über Calciumnitrat getrocknet und schliesslich noch über Baryt sublimiert wurde. Bei diesem Verfahren ist aber nur Rücksicht auf die Verunreinigung des Jods mit Chlor und Brom, nicht aber auf die mit Cyan genommen. Da nun Jodcyan auch in saurer Lösung durch Jodkalium in Cyankalium übergeführt wird, und Cyankalium in Wasser leichter löslich ist, als Jodcyan, so änderte ich die Stas'sche Methode nach den Angaben Meinekes[2]) dahin ab, dass ich dem Fällungswasser Salzsäure zusetzte.

2. Darstellung von Kaliumjodat.

Diese schon im Handel als sehr reines Präparat erhältliche Verbindung wurde lediglich nochmals umkristallisiert. Die Lösung des reinen Salzes darf weder auf Lackmus einwirken, noch mit verdünnter Schwefelsäure und Stärke, selbst bei längerem Stehen, eine Bläuung geben.

[1]) Lehrb. d. anal. Ch. 2, 447 (1903).
[2]) Ch. Ztg. 16. 1219—20 (1892).

3. Darstellung von reinem, metallischem Eisen mittels elektrolytischer Fällung.

Da der Kohlenstoffgehalt des zu analytischen Zwecken vielfach benützten Klavierdrahtes im allgemeinen nicht genau bekannt sein wird, die genaue Bestimmung der Verunreinigung aber nur mit verhältnismässig grossem Zeitaufwand ermöglicht werden kann, so war ich darauf angewiesen, zur Titerstellung einer Zinnchlorürlösung auf reinstes elektrolytisch gefälltes Eisen zurückzugreifen. Als Ausgangsmaterial für die Elektrolyse benützte ich wegen seiner verhältnismässig grossen Beständigkeit gegen den Sauerstoff der Luft das Ammonferrosulfat (Mohr'sches Salz). Die grosse Reinheit, die diesem Elektrolyten zukommen muss und die Umständlichkeit seiner Reindarstellung veranlasst mich daher, das angewandte Verfahren eingehender zu schildern. Zunächst wurden die beiden Komponenten, Ferrosulfat und Ammonsulfat, getrennt dargestellt und dann das Doppelsalz selbst durch Auskristallisierenlassen aus einer Mischung äquivalenter Mengen der beiden einfachen Salze erhalten.

a) Darstellung von Ferrosulfat.

Etwa 100 g dünne, blanke Eisenstifte wurden in verdünnter Schwefelsäure (175 g H_2SO_4 : 875 g H_2O) unter allmählichem Erwärmen und häufigem Umrühren in Lösung gebracht, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass der Verlust an verdampfendem Wasser von Zeit zu Zeit durch Nachfüllen von heissem Wasser[1]) ersetzt wurde. Nachdem sich so das Eisen bis auf einen kleinen Rest gelöst hatte, wurden noch einige Eisenstifte hinzugefügt und die Lösung sofort nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung filtriert. Die schnellanschiessenden Vitriolkristalle blieben, von der Mutterlauge bedeckt, etwa einen halben Tag an einem geschützten Orte stehen. Dann wurde die Mutterlauge abgegossen und das Salz zweimal mit kaltem Wasser ab-

[1]) Eine plötzliche Abkühlung würde auf längere Zeit hinaus die Wasserstoffentwicklung verringern und so das Salz einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft aussetzen.

gespült. Zur Trocknung wurde das Sulfat zwischen Filtrierpapier ausgebreitet und so etwa einen Tag lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

b) Darstellung von Ammonsulfat.

300 cc konzentriertes Ammoniak wurden tropfenweise, unter Umschütteln mit 110 cc konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach beendigter Neutralisation dieser äquivalenten Mengen noch einige Tropfen Ammoniak zugefügt und die Lösung sodann auf einem Gasofen konzentriert. Durch häufiges Umrühren konnte ein grösserer Verlust an Substanz durch Verspritzen vermieden werden. Das Salz wurde in gleicher Weise getrocknet wie das Ferrosulfat.

c) Darstellung des Doppelsalzes.

Zunächst stellte ich mir von äquivalenten Mengen der beiden Komponenten des Doppelsalzes bei 60° gesättigte Lösungen her[1]). Hiezu wurden benötigt 432 g Ammonsulfat, 152 cc Wasser von 60° und für 277 g Ferrosulfat 105 cc Wasser derselben Temperatur. Die leichte Oxydierbarkeit des Ferrosalzes beanspruchte noch besondere Aufmerksamkeit bei dessen Lösung in heissem Wasser. Ich verfuhr dabei in der Weise, dass ich mir zunächst eine bei 40° gesättigte Lösung bereitete, und zwar so, dass immer nur kleine Portionen des Salzes in das mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasser eingetragen wurden. Mit der Zugabe weiterer Mengen Salzes wurde jedesmal solange gewartet, bis die vorhergehende Portion völlig in Lösung gegangen war. Nach Erreichung des Sättigungsgrades bei 40° wurde sodann noch der Rest des Salzes unter allmählichem Erhitzen auf 60° in Lösung gebracht. Zur Vermeidung einer Oxydation des Salzes während des Auflösungsprozesses musste natürlich einer Volumverminderung durch zeitweises Nachfüllen von heissem Wasser vorgebeugt

[1]) Ein anderes Verfahren der Darstellung von Ammonferrosulfat rührt von Skrabal her. Dieser ging von Eisenammonalaun durch elektrolytische Reduktion und Zusatz der berechneten Menge Ammonsulfat aus. Z. anal. Ch. **43**, 97—98 (1904).

werden. Aus demselben Grunde unterliess ich es auch, die Flüssigkeit behufs Beschleunigung der Auflösung etwa umzuschütteln und begnügte mich damit, sie vorsichtig umzurühren. Die Mischung der beiden Komponenten erfolgte in der Weise, dass die bei 60° gesättigte Ammonsulfatlösung rasch und unter Umrühren in die heisse Lösung von Ferrosulfat gegossen und das Gemisch sofort durch ein Faltenfilter filtriert wurde. Unter Umrühren und raschem Abkühlen kristallisierte das Doppelsalz als feines, in trockenem Zustande fast rein weisses Pulver aus.

d) Elektrolytische Fällung des Eisens aus einer Lösung von Ammonferrosulfat.

Die Ausführung der Elektrolyse erfolgte im wesentlichen nach der bekannten und in jedem Lehrbuch für analytische Chemie beschriebenen Methode. Danach wurde zu einer Lösung von 8 g Ammonoxalat in möglichst wenig Wasser die neutrale Lösung von ca 7 g Mohr'schen Salzes gegeben. Mehr Eisensalz in Lösung zu bringen ist unvorteilhaft, da der im Laufe der Elektrolyse unter Ammonkarbonatbildung sich allmählich verringernde Ammonoxalatgehalt schliesslich nicht mehr hinreichen würde, alles Ferrooxalat in Lösung zu halten. Dies ist auch der Grund, warum man die Eisensalzlösung zur Oxalatlösung fügt und nicht umgekehrt. Die Elektrolyse selbst wurde in geräumigen, gewogenen Platinschalen vorgenommen, die mit dem negativen Pole einer Batterie verbunden waren. Als positive Elektrode funktionierte eine Platinscheibe, die in einer Entfernung von 1,5 cm vom Boden jeder Schale angebracht war. Bei einer Stromstärke von 0,5 Amp. und einer primären Spannung von 6 Volt schlug sich das Eisen in Form eines gleichmässigen, festhaftenden Ueberzuges an der Schale nieder. Da sich während dieses Prozesses das oxalsaure Ammoniak allmählich in kohlensaures Ammoniak verwandelt, so hat man von Zeit zu Zeit die Reaktion der Lösung zu prüfen und nötigenfalls durch vorsichtigen Zusatz einer konzentrierten Oxalsäurelösung dafür zu sorgen, dass sich kein Ferrihydroxyd bilde. Nach etwa 2—2½ Stunden,

und zwar bei Eintritt einer Verfärbung der Lösung, wurde der Strom unterbrochen, die Schale zuerst mit destilliertem Wasser kräftig abgespült und schliesslich mit absolutem Alkohol und Aether rasch getrocknet. In Ermangelung von absolutem Aether verflüchtigt man am besten den Alkohol rasch in dem über einer kleinen Bunsenflamme [1]) aufsteigenden Luftstrome. Bis zur weiteren Verwendung des Niederschlages verwahrte ich die Schale im Exsikkator.

e) Raffinierung des durch Elektrolyse gefällten metallischen Eisens.

Der Reinheitsgrad eines durch einmalige Elektrolyse abgeschiedenen Eisens ist damit noch keineswegs einwandfrei. Nach Untersuchungen von Avery und Dales [2]) betrug z. B. der Kohlenstoffgehalt eines nach Classen dargestellten Elektrolyteisens 0,15 bis 0,5 % [3]), während Skrabal [4]) sämtliche Verunreinigungen eines derartigen Eisens zu nicht weniger als 0,10 bis 1,47 % berechnet, worunter Kohlenstoff mit 0,05 bis 0,27 %, Wasserstoff dagegen nur mit einigen Hunderteln Prozent vertreten ist. Skrabal [5]) gibt ferner an, dass der Kohlenstoffgehalt des Eisens sich durchschnittlich mit abnehmender Spannung bei der Elektrolyse verringere und gründet darauf ein neues Verfahren zur Darstellung reinsten elektrolytischen Eisens. Als Anode funktioniert nämlich, bei einer Spannung von nur 0,3 Volt und einer Stromstärke von einigen Hunderteln Ampère, ein Platinblech, auf dem zuvor Eisen aus einer Oxalatlösung mittels Elektrolyse nach Classen nieder-

[1]) Die Trocknung der Schalen in einem Thermostaten vorzunehmen, ist weniger zu empfehlen, da diese hier nicht rasch genug erfolgen kann. Es bestünde also die Gefahr, dass infolge Wasseranziehung durch den Alkohol eine Oxydation des Eisenniederschlages eintreten könnte.

[2]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 64/68, 23/1 (2/1). (1899).

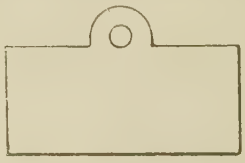
[3]) Verwer und Groll bestreiten jedoch einen solchen Kohlenstoffgehalt des Elektrolyteisens. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 806/9, 10/4 (15/3). (1899).

[4]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3404/05. 25/10. (1902).

[5]) Z. anal. Ch. **42**, 396 (1903) und Z. f. Elektrochemie **10**, 749/52. 23/9 (26/8).

geschlagen wurde. Als Kathoden benützt er dagegen zwei blanke und genau gewogene Platinbleche, während als Elektrolyt eine Lösung von 40 g reinsten Mohr'schen Doppelsalzes in 400 ccm Wasser dient. Nach beendigter Elektrolyse werden die Elektroden mit Wasser, bezw. mit absolutem Alkohol und absolutem Aether abgespült und auf eine halbe Minute in den Trockenschrank gebracht, worauf sie in einem Exsikkator bis zu ihrer weiteren Verwendung aufbewahrt werden. Diese Raffinierung von Elektrolyteisen beruht also im wesentlichen auf einem Transport desselben von der Anode zur Kathode bei niedriger Spannung und unter Vermittlung einer Lösung von Mohrschem Salz.

Da ich die elektrolytische Fällung des Eisens in Platinschalen vorgenommen hatte, die als Kathoden funktionierten, so war zwecks Raffinierung des auf demselben niedergeschlagenen Eisens natürlich Polwechsel vorzunehmen. Zur rascheren Erzielung einer genügenden Ausbeute an gereinigtem Elektrolyteisen schaltete ich zwei Schalen mit gefälltem Eisen hintereinander und machte sie zum positiven Pole. Der negativen Elektrode gab ich die Form von rechteckigen Plättchen, deren Grössenverhältnisse aus nebenstehender Figur ersichtlich sind. Nachdem ihr Gewicht genau ermittelt war, wurden sie an einem Platindraht in die Schale eingehängt und auf jedem Plättchen etwa 0,1 g Eisen niedergeschlagen.



Die für die Erzeugung eines guten Eisenniederschlages notwendige Spannung von 0,35 Volt pro Bad wurde einem Gefällsdraht entnommen und die Stromgrössen durch ein empfindliches Ampère- bezw. Voltmeter kontrolliert. Die Stromstärke betrug 0,03 Ampère. Eine höhere Stromstärke ist zu vermeiden, weil sich sonst das Eisen ungleichmässig und leicht abblätternd auf der Elektrode niederschlägt, wodurch die exakte Wägung erschwert wird. Einleiten von Wasserstoff in die Eisensalzlösung zur Verhinderung einer Oxydation ist nicht empfehlenswert.

4. Darstellung von Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Reinstes Ferrooxalat wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und bis zur Gewichtskonstanz gelinde geglüht. Das so erhaltene Produkt, ein feines, aus glänzenden Kriställchen bestehendes Pulver, war in Salzsäure ziemlich schnell und vollkommen löslich.

5. Darstellung einer annähernd $^1/_1$normalen Eisenchloridlösung.

Auf Grund einer mit reinstem Eisenchlorid des Handels ausgeführten Eisenbestimmung wurde die dem Normalgewichte entsprechende Menge Eisenchlorid abgewogen, in Normalsalzsäure aufgelöst und mit Normalsalzsäure auf 1 Liter verdünnt. Das spezifische Gewicht der so dargestellten Lösung betrug 1,0374 (15°). Der Gehalt dieser Lösung wurde auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällung des Eisens aus heisser, ein zehntel normal salzsaurer und mit Schwefelwasserstoff gesättigter Lösung durch Ammoniak als Sulfür und Ueberführen des letzteren in Oxyd durch Abrösten bestimmt. 10 cc dieser Ferrichloridlösung entsprachen nun, als Mittel aus drei unter sich gut übereinstimmenden Analysen 0,2633 g Eisenoxyd (Fe_2O_3) gegen 0,2663 g (i = 0,9887). Die Lösung wurde in gut verschliessbarer Flasche im Dunkeln aufbewahrt.

IV. Allgemeines über das Titrieren von Zinnchlorür mit Jodlösung.

Beim Arbeiten mit Zinchlorür- und Jodlösung sind besonders zwei Momente als wesentlich zu beachten:

1. Der Umstand, dass die Zinnchlorürlösung, wie auf Seite 4 angegeben wurde, aus besonderen Gründen eine höhere Konzentration besitzen soll, als die Jodlösung, während doch in den meisten Fällen der Massanalyse nur Lösungen von ungefähr gleicher Konzentration in Wechselwirkung treten.

2. Die grosse Empfindlichkeit des Zinnchlorürs gegen die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes.

In welcher Weise diesen besonderen Verhältnissen bei der Ausführung der Titration, bezw. beim Arbeiten mit Zinnchlorür- und Jodlösungen Rechnung zu tragen ist, soll im Folgenden näher untersucht werden.

Ueber das Titrieren von Lösungen verschiedener Konzentration.

Bei Feststellung der Beziehungen des Wirkungswertes zweier Lösungen von wesentlich verschiedener Konzentration ist es erforderlich, sich vor allem darüber klar zu sein, welche der beiden Lösungen als Mass für die andere zu benützen sein wird. Mit anderen Worten, ist es in unserem Falle rationeller, die Jodlösung zur Zinnchlorürlösung fliessen zu lassen, oder umgekehrt? Diese Frage, die bisher weder in den Lehrbüchern noch in der Spezialliteratur berührt wurde, ist von prinzipieller Bedeutung und kann durch eine einfache Ueberlegung beantwortet werden. Von der als Mass benützten Lösung muss nämlich verlangt werden, dass sie mit grösserer Genauigkeit die Ermittelung des Umschlagpunktes, also des Endes der Titration gestattet, als die andere Lösung. Diese Eigenschaft kann aber im vorliegenden Falle nur der Jodlösung zugesprochen werden, da ja die Zinnchlorürlösung ungefähr fünfmal so stark ist als jene. Ein Ueberschuss bei der Titration von nur einem Tropfen Zinnchlorür wäre demnach allein schon fünf Tropfen der Jodlösung äquivalent. Es würde also jeder Fehler in der Ablesung des verbrauchten Volumens, oder jeder Fehler während der Titration selbst, verfünffacht werden. Man hat daher immer daran festzuhalten, dass die Zinnchlorürlösung das zu Messende, die Jodlösung dagegen das Mass darstellt.

Die verhältnismässig hohe Konzentration der Zinnchlorürlösung machte es erforderlich, der Messung der betreffenden Volumina die grösste Sorgfalt zuzuwenden. Da

in meinem Falle eine halb normale Zinnchlorürlösung und eine einzehntel normale Jodlösung in Wechselwirkung treten sollten, so musste die zur Messung der Zinnchlorürvolumina bestimmte Bürette eine etwa fünfmal genauere Ablesung gestatten, als die zur Messung der Jodlösung dienende. Da nun letztere in $^1/_{20}$ cc geteilt war, so erforderte jene eine Teilung in $^1/_{100}$ cc [1]). Eine solche Bürette gestattet dann, die Zinnchlorürvolumina auf die zweite Dezimalstelle der Kubikcentimeter genau abzulesen und die dritte zu schätzen. Der Meniskus der Flüssigkeit lässt sich mit Hilfe einer von Goeckel eingeführten und auch von mir benützten Visierblende auf das schärfste einstellen.

Ueber den Einfluss des Luftsauerstoffes auf den Wirkungswert der Zinnchlorürlösung.

Es ist zweifellos eine auffallende Erscheinung, dass sämtliche Autoren zwar grosses Gewicht darauf legten, die leicht veränderliche Zinnchlorürlösung während ihrer Aufbewahrung, also in der Standflasche, sorgfältig vor Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu schützen, dass keiner es aber für nötig hielt, diese Vorsichtsmassregel auch auf die Operation des Titrierens selbst anzuwenden. Offenbar machte man sich keine richtige Vorstellung von dem Grade der Oxydierbarkeit einer Zinnchlorürlösung, denn Versuche in dieser Richtung hätten zeigen müssen, dass die Berührung der Lösung mit dem Sauerstoff der Luft, selbst während der kurzen Dauer einer Titration genügt, um ihren Wirkungswert wesentlich zu schwächen. Wie bereits oben (S. 6) erwähnt, ist es nach dem Vorgange von Fresenius üblich, in den Standgefässen der Zinnchlorürlösungen behufs Verhinderung deren Oxydation die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen. Um nun denselben Zweck auch während der Operation des Titrierens zu erreichen, leitete ich dieses

[1]) Da die behufs Kalibrierung graduierter, auf Auslauf geeichter Messgefässe übliche Methode sich für ein derart feines Instrument nicht als ausreichend genau erwies, war ich gezwungen, dieselbe in für meine Zwecke geeigneter Weise zu modifizieren, worüber in einem Anhang zu dieser Arbeit ausführlich berichtet ist.

Gas direkt in die Titriergefässe ein. Als solche eignen sich natürlich die gewöhnlich benützten Bechergläser wegen ihrer weiten Oeffnung nicht, denn ein schwacher Gasstrom würde nicht genügen, um alle Luft aus einem solchen Gefässe zu verdrängen, und ein starker Gasstrom würde die Gefahr eines Verlustes durch Verspritzen von Lösung erhöhen. Dagegen erwiesen sich die von mir benützten Erlenmeyerkölbchen von ca 150 cc Inhalt, mit seitlich eingeschmolzenem Zuleitungsrohr für Kohlensäure für diese Zwecke als sehr geeignet. Das Zuleitungsröhrchen reicht, wie aus Figur S. 35 ersichtlich ist, fast bis auf den Boden des Kölbchens, und ist so angebracht, dass der aus der Bürette auslaufende Flüssigkeitsstrahl auf das schräg geneigte Röhrchen auftrifft und an diesem entlang zur Lösung herabläuft, wodurch ein Verspritzen vermieden wird. Durch entsprechende Neigung des Kölbchens lässt sich das Röhrchen selbst leicht abspülen. Bei solchen Titriergefässen genügt schon ein schwacher Gasstrom, um die Luft aus denselben zu verdrängen. Nachdem dies geschehen, kann man das Zinnchlorür unter beständigem Einleiten von Kohlensäure bequem aus der Bürette, deren Mündung mindestens 2 cm tief in den Hals des Kölbchens hereinragen muss, abmessen. Der Zweck der eben beschriebenen Vorrichtung, die Beseitigung des nachteiligen Einflusses des Luftsauerstoffes, wird aber nur dann völlig erreicht, wenn man über luftfreie Kohlensäure verfügt, weshalb auch an dieser Stelle etwas näher auf die Reinigungsmethode dieses Gases eingegangen werden soll.

Ich gab dem Thiele'schen Gasentwickler den Vorzug vor dem Kipp'schen Apparat, da die aus 50prozentigen Lösungen von Pottasche und Schwefelsäure in ausgekochtem Wasser entwickelte Kohlensäure weniger lufthaltig ist, als die aus Marmor und Salzsäure gelieferte des Kipp'schen Apparates. Die Kohlensäure wird in mässig raschem Strome zunächst durch drei Waschflaschen geleitet, von denen zwei alkalische Bleilösung enthalten, während die dritte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Dadurch wird

sie von etwa beigemengtem Schwefelwasserstoff befreit und getrocknet. Auf ihrem Weiterweg streicht sie dann über zwei in einer Verbrennungsröhre liegende, glühende Kupferspiralen, an die sie allen Sauerstoff abgibt, mit dem sie noch verunreinigt sein könnte. Durch ein längeres Glasrohr[1]) gelangt das Gas sodann abgekühlt zum Arbeitsplatz und nach dem abermaligen Passieren einer mit Bleilösung gefüllten Waschflasche in das Titrierkölbchen. Aber trotz dieses gründlichen Reinigungsverfahrens unterlasse man es nicht, die Kohlensäure von Zeit zu Zeit mittels verdünnter Jodstärkelösung auf etwaige Verunreinigung durch reduzierende Substanzen zu prüfen. Bei diesen Proben darf die blaue Farbe der Lösung weder verschwinden, noch an Intensität verlieren.

Ich hatte nun zunächst eine grössere Anzahl von Versuchen anzustellen, und zwar zunächst solche, die zur Ermittelung der Grösse des schädlichen Einflusses dienen sollten, die der Sauerstoff der Luft auf den Wirkungswert einer Zinnchlorürlösung auszuüben vermochte und ferner auch Versuche darüber, ob sich dieser schädliche Einfluss durch Titrieren in einer Atmosphäre von Kohlensäure völlig beseitigen liesse. Um die Resultate miteinander vergleichen zu können, wurden die folgenden Versuche unmittelbar hintereinander ausgeführt.

I. Reihe.

Zinnchlorür bei Ausschluss von Luft im Kohlensäurestrom titriert

5 cc Zinnchlorür wurden in einem Titrierkölbchen unter Einleitung eines mässig raschen Kohlensäurestromes mit ein zehntel normaler Jodlösung titriert und der Zufluss dieser Lösung so geregelt, dass die Dauer der Titration ca. 5 Minuten betrug.

---

[1]) Bei der Verbindung zweier Glasröhren mittels Kautschuks hat man darauf zu achten, dass ihre glatten Ränder dicht aufeinandersitzen. Durch Bestreichen des Kautschuks mit Collodium kann dann eine Diffusion von Kohlensäure vollständig verhindert werden.

Verbraucht:

Nr. 71.	24,40 cc	$^1/_{10}$ n.	Jodlsg.	Nr. 76.	24,40 cc	$^1/_{10}$ n.	Jodlsg.
» 72.	24,41 »	»	»	» 77.	24,40 »	»	»
» 73.	24,40 »	»	»	» 78.	24,40 »	»	»
» 74.	24,40 »	»	»	» 79.	24,40 »	»	»
» 75.	24,40 »	»	»	» 80.	24,40 »	»	»

Verbrauch: 24,40 cc $^1/_{10}$ n. Jodlösung bei einer Titrationsdauer von 5 Minuten.

II. Reihe.

Zinnchlorür unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft titriert.

5 cc Zinnchlorürlösung wurden in einem Titrierkölbchen ohne Anwendung eines Kohlensäurestromes mit $^1/_{10}$ n. Jodlösung titriert und der Zufluss derselben so geregelt, dass die Dauer der Titration die unten jeweils angegebene und in Klammer gesetzte Zahl von Minuten betrug.

Verbraucht:

Nr. 81.	23,90 cc	$^1/_{10}$ n.	Jodl. (5′)	Nr. 86.	24,15 cc	$^1/_{10}$ n.	Jodl. ($3^1/_2$′)
» 82.	23,80 »	»	» (5′)	» 87.	24,20 »	»	» (3′)
» 83.	23,95 »	»	» (5′)	» 88.	23,70 »	»	» ($6^1/_2$′)
» 84.	24,10 »	»	» (4′)	» 89.	24,25 »	»	» (3′)
» 85.	24,20 »	»	» ($3^1/_2$′)	» 90.	23,85 »	»	» (5′)

Maximalverbrauch: 24,25 cc $^1/_{10}$ n. Jodlösung bei einer Titrationsdauer von 3 Minuten.

Minimalverbrauch: 23,70 cc $^1/_{10}$ n. Jodlösung bei einer Titrationsdauer von $6^1/_2$ Minuten.

Bei einem Vergleich dieser beiden Versuchsanordnungen fällt sofort in der zweiten Reihe die geringere Uebereinstimmung der Resultate unter sich und der durchwegs geringere Verbrauch an Jodlösung auf. Nach der ganzen Anordnung der Versuche ist demnach dieser Unterschied ausschliesslich dem oxydierenden Einfluss des Luftsauerstoffes und der damit verbundenen Schwächung des Wirkungswertes der Zinnchlorürlösung als Reduktionsmittel zuzuschreiben. Dass selbst bei kürzester Dauer (3 Minuten)

einer Titration dem Luftsauerstoff noch reichlich genug Gelegenheit geboten ist, den Reduktionswert einer Zinnchlorürlösung zu vermindern, ersieht man aus den Versuchen Nr. 87 und 89, deren Werte noch um $^2/_{10}$ cc Jodlösung hinter denen der Versuche Nr. 71—80 zurückbleiben, die unter Ausschluss von Luftsauerstoff ausgeführt wurden. Nachdem so aus den beiden letzten Tabellen unzweifelhaft hervorgeht, dass durch das Titrieren im Kohlensäurestrom eine Einwirkung von Luftsauerstoff auf Zinnchlorürlösung vollständig ausgeschaltet werden kann, wollte ich mich durch einige weitere Versuche noch davon überzeugen, ob nicht ein längeres Einleiten von Kohlensäure wieder andere Nachteile mit sich bringen würde.

III. Reihe.

Zinnchlorür bei Ausschluss von Luft im Kohlensäurestrom titriert.

5 cc Zinnchlorürlösung wurden in einem Titrierkölbchen nach verschieden langem Einleiten eines mässig raschen Kohlensäurestromes mit $^1/_{10}$ n. Jodlösung titriert.

Verbraucht:

Nr. 91. 24,40 cc $^1/_{10}$n. Jodl. (Kohlensäure 30' lang eingeleitet.)
» 92. 24,40 » » » (» 15' » »)
» 93. 24,40 » » » (» 5' » »)

Hieraus erkennt man also, dass bei völligem Abschluss der Zinnchlorürlösung von Luftsauerstoff mittels Kohlensäureatmosphäre, auch bei ungewöhnlich lange dauernden Titrationen eine Abschwächung des Wirkungswertes dieser Lösung völlig vermieden werden kann.

V. Apparatur.

Ueber die Vorrichtungen zur Aufbewahrung und Entnahme der Jodlösung als Massflüssigkeit habe ich bereits früher berichtet (S. 8). Es bedarf daher nur noch die Apparatur für die gleichen Zwecke bei der Zinnchlorürlösung einer ausführlicheren Beschreibung, zu deren Er-

gänzung die Skizze auf Seite 35 bestimmt ist. Wir können an ihr vier Teile bezw. Gruppen von Apparaten unterscheiden.

1. Das Standgefäss für die Zinnchlorürlösung.

Der für grössere Untersuchungen berechnete Vorrat an Zinnchlorürlösung wurde von mir in einer 3 Literflasche (A) aufbewahrt. Der Abfluss der Lösung zur Bürette erfolgte durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Heberrohr (r_1), das etwas oberhalb des Bürettenhahnes in diese einmündet. Ein zweites Rohr (r_2) hingegen, das die obere Mündung der Bürette mit dem oberen Raum der Standflasche verbindet, dient zum Druckausgleich. Dieses Rohr steht durch eine Zweigleitung (r_2') mit einem Kipp'schen Apparat in Verbindung, dem die Aufgabe zufällt, sowohl die Luft in dem Standgefäss, als auch in der Bürette, durch Kohlensäure zu ersetzen. Das zu diesem Zwecke verwendete Gas braucht nicht den sorgfältigen Reinigungsprozessen unterworfen zu werden, die ich auf Seite 26 für die Zwecke der Titration geschildert habe, weil die hier zur Verwendung kommenden Kohlensäuremengen nur gering sind. Da der Apparat im allgemeinen Arbeitsraum aufgestellt war, so musste jedoch dafür Sorge getragen werden, dass die zur Kohlensäureentwicklung dienende Salzsäure des Kipp'schen Apparates nicht durch Absorption von Schwefelwasserstoff verunreinigt wurde. Zu diesem Zwecke schloss ich an die oberste Kugel des Kipp'schen Apparates noch ein mit Kalilauge gefülltes Absorptionsgefäss (B) an.

2. Die Kühlvorrichtung.

Da mir, wie bereits bemerkt, eine besonders fein geteilte Bürette zur Abmessung der Zinnchlorürlösung zur Verfügung stand, so ergab sich natürlich die Notwendigkeit, alle auf die genaue Messung nachteiligen Einflüsse nach Möglichkeit zu vermeiden, damit nicht der Vorteil der feinen Teilung durch etwaige Fehler bei der Volumbestimmung wieder aufgehoben würde. Da sich meine Versuche, wie vorauszusehen war, auf längere Zeit erstreckten und sowohl im Winter, wie im Sommer Titrationen auszuführen

waren, deren Ergebnisse unter sich verglichen werden sollten, so war es vor allem notwendig, die Versuchsbedingungen so zu gestalten, dass die Entnahme der Zinnchlorürvolumina bei konstanter Temperatur erfolgen konnte. Da meine Bürette für eine Gebrauchstemperatur von 15° geeicht war, so war damit auch die Temperatur[1]) vorgeschrieben, bei der die Entnahme des Zinnchlorürs aus der Bürette stattfinden musste. Zur Erzielung derselben bediente ich mich eines Kühlwassers, das mit Hilfe eines Ostwaldschen Thermoregulators konstant auf einer Temperatur von 15° gehalten wurde. Im Winter konnte ich zu diesem Zwecke das Leitungswasser direkt, im Sommer dagegen erst nach vorhergegangener Kühlung mit Eiswasser verwenden. Das auf diese Weise stets unter 15° gehaltene Leitungswasser, durchströmte eine Bleischlange, die in ein Wasserbad eingesenkt war, und wurde hier mit Hilfe des Thermoregulators auf die gewünschte Temperatur von 15° gebracht. Durch ein besonderes Rührwerk war noch für gleichmässige Temperatur des Wasserbades gesorgt. Die konstante Temperatur des Kühlwassers musste sodann auch auf die Bürette, bezw. deren Inhalt, übertragen werden. Ich erreichte dies dadurch, dass ich sowohl das Messgefäss, als auch das Zuleitungsrohr für die Zinnchlorürlösung mit weiten Glasmänteln umgab, in die das Kühlwasser geleitet wurde. Die Zuleitungsröhren für das Kühlwasser verlegte ich zur Abkürzung des Weges, und somit zur Vermeidung merklicher Wärmeaufnahme, in das Innere der Kühlmäntel. Durch derartige Anwendung des Gegenstromprinzipes erreichte ich, ohne nennenswerte Temperaturänderung des Kühlwassers, selbst in der heissesten Jahreszeit, eine für die Bürette und deren Inhalt konstante Temperatur von 15°. Um rasch hintereinander grössere Volumina Zinnchlorürlösung dieser Temperatur entnehmen zu können, musste noch für eine

[1]) Für die Entnahme der Jodlösung war eine konstante Temperatur nicht erforderlich, da die Beziehung dieser Lösung zur Zinnchlorürlösung unmittelbar nach jedem Versuch bezw. nach jeder Versuchsreihe ermittelt wurde, wodurch Fehler, herrührend von Temperaturschwankungen, eliminiert wurden.

wirksame Vorkühlung Sorge getragen werden. Dies erreichte ich durch die in der Skizze sichtbare spiralförmige Gestaltung des in den Kühlmantel (K_1) eingeschlossenen unteren Teiles des Heberrohres (r_1).

3. Die Bürette.

Um die Bürette, aus der die Zinnchlorürlösung entnommen werden sollte, als Ab- und Zuflussbürette verwenden zu können, liess ich etwas oberhalb ihres Hahnens ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr (r_3) von engem Lumen anschmelzen, das mittels eines dickwandigen, durch einen Quetschhahn (Q_1) verschliessbaren Kautschukschlauches [1]) mit dem Zuleitungsrohr (r_1) für die Zinnchlorürlösung verbunden wurde.

Während nun mit Hilfe der eben geschilderten Kühlvorrichtung sowohl der Inhalt der Bürette, als auch der des gekühlten Zuleitungsrohres leicht auf eine konstante Temperatur von 15° gebracht werden konnte, musste notwendigerweise der ungekühlte Teil des Zuleitungsrohres (r_3) und der Bürette bei starken Temperaturunterschieden als schädlicher Raum in Betracht gezogen werden. Um dessen Einfluss möglichst abzuschwächen, wählte ich daher, wie schon oben erwähnt, ein dickwandiges und besonders engkalibriges Glasrohr. Nun handelte es sich für mich noch vor allem darum, festzustellen, ob der ungekühlte Teil bei Temperaturschwankungen innerhalb der Grenzen, wie sie bei meinen Arbeiten auftreten konnten, einen messbaren Einfluss auf ein in der Bürette abgesperrtes Volumen Zinnchlorürlösung auszuüben vermochte. Zu diesem Zwecke füllte ich die Bürette bis zu einer bestimmten Marke auf und erwärmte den ungekühlten Teil zunächst durch Anhauchen, dann durch längeres Berühren mit der warmen

[1]) Da dieser Kautschukschlauch bei längerer Einwirkung des Zinnchlorürs undicht und brüchig wird, so muss derselbe von Zeit zu Zeit erneuert werden. Um dies zu ermöglichen, muss natürlich für die Dauer der Entfernung des Schlauches der Hahn des Kipp'schen Apparates und eventuell auch der über der Bürette angebrachte Schraubenquetschhahn (Q_2) geschlossen werden.

Hand, durch Eintauchen in warmes Wasser von ca. 40° und schliesslich sogar mit Hilfe eines kleinen Flämmchens. In allen Fällen blieb jedoch das Niveau der Zinnchlorürlösung in der Bürette konstant, ein Beweis dafür, dass selbst sehr beträchtliche Temperaturschwankungen nicht imstande sind, einen störenden Einfluss auf ein in der Bürette abgesperrtes Volumen Zinnchlorürlösung auszuüben.

Es war nun noch zu erwägen, ob nicht zur heissen Jahreszeit durch Verdampfen von Wasser aus der Vorratsflasche (A) eine Kondensation desselben in der gekühlten Bürette und so eine Verdünnung bezw. Volumenvermehrung der Zinnchlorürlösung daselbst stattfinden würde. Diese Befürchtung erwies sich jedoch als unbegründet, da während einer dreistündigen Beobachtung selbst bei einer Temperatur von nahezu 30° nicht die geringste Volumenzunahme zu konstatieren war.

Wohl beschlägt sich im Sommer infolge der Kühlung die Aussenwand der Kühlmäntel bei längerem Arbeiten mit Wassertropfen, die sich jedoch vor jeder Ablesung durch Abwischen leicht beseitigen lassen. Ein etwaiges Herabtropfen dieses Wassers in die Titrierflüssigkeit lässt sich durch einen am unteren Ende des Mantels angebrachten Streifen von Filtrierpapier gleichfalls leicht verhindern.

Der von mir ausgearbeiteten Methode zur Abmessung von Flüssigkeitsmengen aus Büretten mit sehr feiner Teilung ist, wie bereits in der Fussnote auf Seite 25 erwähnt, ein besonderes Kapitel als Anhang zu dieser Arbeit gewidmet.

4. Das Titriergefäss.

Zum Titrieren leicht oxydierbarer Lösungen bei Luftabschluss, also in der Atmosphäre eines indifferenten Gases, haben sich die von mir auf Seite 26 beschriebenen modifizierten Erlenmeyer-Kölbchen als sehr zweckmässig erwiesen. Für gewöhnlich genügt es, einfach die Massflüssigkeit unter Schütteln des Kölbchens einfliessen zu lassen. Lässt man zu diesem Zwecke die Bürettenspitze ein kurzes

Stück weit in den Kölbchenhals hineinragen, so durchstreichen die fallenden Tropfen das indifferente Gas und sind so vor der Einwirkung der Luft hinreichend geschützt.

In besonderen Fällen kann aber die Notwendigkeit eintreten, das Titrierkölbchen beweglich und leicht abnehmbar mit der Bürettenspitze verbinden zu müssen. Ein kurzer, weiter Gummischlauch (G) ist an seinem einen Ende mit einem Kork verschlossen, der zur Befestigung an der Bürettenspitze durchbohrt und zum Abzug des Gases seitlich mit einer Längsriefe versehen ist. Dieser einseitig geschlossene Schlauch wird mit seinem offenen und zur Beobachtung der Bürettenspitze etwas ausgeschnittenen[1] Ende über den Hals des Titrierkölbchens gestreift und zwar so weit, dass zwischen Kork und Kölbchenrand noch ein geringer Abstand verbleibt, der die Beweglichkeit des Kölbchens an der Bürettenspitze ermöglichen soll. Dieser Abstand wird am besten so gewählt, dass ein an der Bürettenspitze hängender Tropfen durch seitliche Neigung des Kölbchens leicht abgenommen werden kann.

[1]) Der Ausschnitt ist in der Figur auf Seite 35 durch eine punktierte Linie angedeutet.

Erklärung der Figur.

A Vorratsflasche für die Zinnchlorürlösung.

B Absorptionsgefäss.

C Kohlensäureentwickler.

K_1 und K_2 Kühlmäntel.

Q_1 und Q_2 Quetschhähne.

r_1 und r_3 Zuleitungsröhren für die Zinnchlorürlösung.

r_2 Röhre für den Druckausgleich.

G Gummikappe.

T Titrierkölbchen.

2' Verbindungsrohr mit dem Kohlensäureentwickler.

Experimenteller Teil.

Einstellung der Zinnchlorürlösung auf die Kontrollmaterialien.

Wie bereits im vorbereitenden Teile bemerkt wurde, sind die wichtigsten für die Einstellung von Zinnchlorürlösungen in Betracht kommenden Kontrollmaterialien oder Urprüfungssubstanzen:

1. Elementares Jod,
2. Kaliumjodat,
3. Metallisches Eisen,
4. Eisenoxyd, (Fe_2O_3)
5. Ferrichloridlösung.

Im Folgenden soll nun der Reihe nach der Reduktionswert einer gegebenen Zinnchlorürlösung mit Hilfe dieser Urprüfungssubstanzen bestimmt werden.

I. Einstellung von Zinnchlorürlösung auf elementares Jod.

Durch die Flüchtigkeit elementaren Jodes wird das genaue Abwägen kleiner Mengen dieser Substanz wesentlich erschwert, sodass eine Reihe von Massnahmen erforderlich werden, durch die einerseits grössere Verluste an Substanz vermieden und andererseits die Wage vor der schädigenden Einwirkung der Joddämpfe geschützt werden sollen. Es empfiehlt sich daher, solche Wägungen nur bei kühler Temperatur vorzunehmen und gut verschliessbare Wäge-

gläschen zu benützen. Für sehr zweckentsprechend fand

ich hiefür Wägegläschen von der neben abgebildeten Form, die sich auch zum Abwägen anderer leicht flüchtiger oder hygroskopischer Körper sehr gut eignen. Sie bestehen aus zwei einseitig geschlossenen und mit je einer Oese versehenen, dünnwandigen, ineinanderschiebbaren Glascylindern.

Diese beiden Cylinder müssen so genau ineinander passen, dass beim Auseinanderziehen derselben eine deutliche Saugwirkung zu verspüren ist. Die Länge eines Röhrchens beträgt ungefähr $1^1/_2$ cm, seine Weite dagegen etwa $^1/_2$ cm. Zur bequemen Handhabung solcher Gläschen beim Abwägen diente mir ein einfaches Gestell aus Aluminiumdraht, durch welches sie in aufrechter Stellung gehalten wurden. Zum raschen Einfüllen annähernd gleicher Mengen benutzte ich ein mit Marken versehenes konisches Glaslöffelchen, dessen enge Oeffnung behufs Entleerung leicht in das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Wägeröhrchen eingeführt werden konnte. Derartige Wägegläschen, wie ich sie eben beschrieben habe, gestatten infolge ihres dichten Verschlusses, Jod auch wohl für mehrere Titrationen auf Vorrat abzuwägen, ohne Gefahr eines Substanzverlustes bei längerem Stehen. Da das elementare Jod behufs Titerstellung des Zinnchlorürs in einer wässrigen Lösung von reinem Jodkalium zur Reaktion gelangt, so musste ich zunächst prüfen, welche Konzentration des Jodkaliums sich für diese Zwecke am besten eigne. Dabei fand ich nun, dass die Zinnchlorürlösung schon bei einer Konzentration von 1 g Jodkalium auf 0,3 g Jod und 10 cc Wasser nicht mehr imstande war, Jodlösungen völlig zu entfärben, in diesem Falle wohl infolge einer Bildung von gelb gefärbtem Zinnjodür. Es genügt indes bereits ein geringer Zusatz von Salzsäure, um diese Gelbfärbung völlig zum Verschwinden zu bringen. Aber auch ohne einen solchen Zusatz erreichte ich die vollständige Entfärbung der Jodlösung durch Zinnchlorür, wenn ich zur Auflösung von etwa 0,3 g elementarem Jod

nur etwa 0,5 g Jodkalium verwendete, welche Menge vollkommen ausreicht, um das Jod in Lösung zu bringen und zu erhalten.

Bevor ich nun im Folgenden die Ergebnisse meiner Einstellungen einer Zinnchlorürlösung auf elementares Jod zusammenfasse und unter sich vergleiche, muss ich noch die Art der Ausführung dieser Einstellungen etwas näher beschreiben.

0,5 g reinstes Jodkalium, sowie eine genau abgewogene Menge elementares Jod, etwa 0,32 g, entsprechend ca. 5 ccm meiner $^1/_2$ normalen Zinnchlorürlösung wurden im geschlossenen Wägegläschen in ein Titrierkölbchen gebracht, aus welchem vorher alle Luft durch einen lebhaften Kohlensäurestrom verdrängt worden war. Nach Unterbrechung des Gasstromes wurde sodann das Wägegläschen mit Hilfe zweier zugespitzter Glasstäbe in dem Titrierkölbchen geöffnet, durch geeignete Manipulation seines Inhaltes entleert und hierauf das Jod mit wenig Wasser in Lösung gebracht[1]). Dabei hat man besonders darauf zu achten, dass alles Jod vollständig in Lösung gegangen ist, da auch ein grosser Ueberschuss an Zinnchlorürlösung nur langsam auf festes Jod einwirkt. Nun wurde noch mit 10 ccm ausgekochten Wassers verdünnt und dann das Kölbchen mit der auf Seite 34 beschriebenen Gummikappe an der Auslaufspitze der Bürette befestigt. Hierauf wurde die Jodlösung mit Zinnchlorür zunächst ohne Einleiten von Kohlensäure bis fast zur Entfärbung und nachdem der Kohlensäurestrom wieder in Gang gesetzt worden war[2]), schliesslich bis zum völligen Verschwinden der Gelbfärbung titriert. Das überschüssige

[1]) Um während dieses Prozesses das Eindringen von Luft in das Titrierkölbchen zu vermeiden, wurde dessen Oeffnung mit dem Daumen verschlossen.

[2]) Durch Einleiten von Kohlensäure in die konzentrierte Jodlösung würden natürlich Verluste durch Fortführung von Joddämpfen zu befürchten sein.

Zinnchlorür wurde hierauf nach Stärkezusatz[1]) mit $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ normaler Jodlösung zurückgemessen. Sofort nach Beendigung einer hintereinander ausgeführten Reihe derartiger Titrationen wurde noch durch Einstellung der Zinnchlorürlösung auf die Massflüssigkeit ($^1/_{10}$ normal Jodlösung) deren gegenseitige Beziehung ermittelt.

Die 3 folgenden Versuchsreihen unterscheiden sich nun in erster Linie dadurch voneinander, dass die angewandte Urprüfungssubstanz nach 3 verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnen worden war. Das in der ersten Reihe benützte elementare Jod war durch einfache Resublimation des reinen Handelsjods erhalten worden. Für die zweite Reihe dagegen benützte ich ein nach de Koninck und in der dritten endlich ein nach Stas dargestelltes Jod

1. Versuchsreihe.

Urprüfungssubstanz: Resublimiertes Handelsjod.

	Angewandt		Verbraucht		1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:	
Nr.	94. 0,3282 g	Jod	5,101 cc	$SnCl_2$	64,340 g	Jod
»	95. 0,3275 »	»	5,086 »	»	64,392 »	»
»	96. 0,3252 »	»	5,061 »	»	64,256 »	»
»	97. 0,3206 »	»	4,976 »	»	64,429 »	»
»	98. 0,3277 »	»	5,087 »	»	64,419 »	»
»	99. 0,3273 »	»	5,088 »	»	64,328 »	»
»	100 0,3300 »	»	5,132 »	»	64,302 »	»
»	101. 0,3279 »	»	5,090 »	»	64,420 »	»

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 64,361 g resublimierten Jodes = 28,352 g Eisen[2]).

---

[1]) Ein Zusatz von Jodkalium zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion (vergl. S. 12) ist hier überflüssig, da ja die Auflösung des elementaren Jodes bereits in einer ziemlich konzentrierten Jodkaliumlösung erfolgt.

[2]) Der dem verbrauchten Jod äquivalente, auf metallisches Eisen berechnete Wert ist mit Rücksicht auf die sich später ergebende Notwendigkeit der Vergleichung in jedem einzelnen Falle beigefügt.

2. Versuchsreihe.

Urprüfungssubstanz: Elementares Jod, dargestellt nach de Koninck.

	Angewandt		Verbraucht		1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:	
Nr. 102.	0,4014 g	Jod	6,251 cc	$SnCl_2$	64,214 g	Jod
» 103.	0,3501 »	»	5,452 »	»	64,215 »	»
» 104.	0,3409 »	»	5,311 »	»	64,188 »	»
» 105.	0,3602 »	»	5,608 »	»	64,230 »	»
» 106.	0,4148 »	»	6,440 »	»	64,410 »	»
« 107.	0,3681 »	»	5,718 »	»	64,376 »	»
» 108.	0,3220 »	»	5,003 »	»	64,361 »	»
» 109.	0,3622 »	»	5,625 »	»	64,391 »	»
» 110	0,3912 »	»	6,079 »	»	64,353 »	»
» 111.	0,3603 »	»	5,599 »	»	64,351 »	»

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 64,309 g elementaren Jodes (de Koninck) = 28,329 g Eisen.

3. Versuchsreihe.

Urprüfungssubstanz: Elementares Jod, dargestellt nach Stas.

	Angewandt		Verbraucht		1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:	
Nr. 112.	0,3258 g	Jod	5,073 cc	$SnCl_2$	64,222 g	Jod
» 113.	0,3444 »	»	5,368 »	»	64.158 »	»
» 114.	0,3094 »	»	4,818 »	»	64,217 »	»
» 115.	0,3183 »	»	4,964 »	»	64,122 »	»
» 116.	0,3567 »	»	5,554 »	»	64,224 »	»
» 117.	0,2900 »	»	4,516 »	»	64,216 »	»
» 118.	0,3492 »	»	5,434 »	»	64,262 »	»
» 119.	0,3513 »	»	5,466 »	»	64,270 »	»
» 120.	0,3690 »	»	5,744 »	»	64,241 »	»
» 121.	0,3273 »	»	5,090 »	»	64,303 »	»

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 64,224 g elementaren Jodes, (Stas) = 28,292 g Eisen.

II. Einstellung von Zinnchlorürlösung auf Kaliumjodat.

Versetzt man die Lösung eines jodsauren Salzes mit überschüssigem, reinem Jodkalium und verdünnter Salzsäure, so werden auf je 1 Molekül Jodsäure 6 Atome Jod ausgeschieden, entsprechend der Gleichung:

$$5\ JK + JO_3K + 6\ HCl = 6\ J + 6\ HCl + 3\ H_2O$$

Das auf diese Weise freigewordene Jod lässt sich mittelst Zinnchlorürs folgendermassen bestimmen:

0,09 g reines Kaliumjodat wurden genau abgewogen und hierauf im Titrierkölbchen unter Einleitung von Kohlensäure in 20 cc einer $^1/_5$ normalen Jodkaliumlösung aufgelöst. Nach vollständiger Verdrängung der Luft aus dem Titriergefäss wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen und die Lösung mit 4 cc konzentrierter Salzsäure versetzt und gut gemischt. Sodann wurde das ausgeschiedene Jod mit Hilfe der Zinnchlorürlösung, wie auf Seite 38 angegeben, titriert.

	Angewandt			Verbraucht
Nr. 122.	0,0931 g	JO_3K	= 0,3311 g Jod	5,145 cc $SnCl_2$
» 123.	0,0903 »	»	= 0,3212 » »	4,986 » »
» 124.	0,0856 »	»	= 0,3044 » »	4,735 » »
» 125.	0,0957 »	»	= 0,3404 » »	5,305 » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen:

64,354 g Jod
64,420 » »
64,287 » »
64,166 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 64,307 g Jod
= 28,329 g Eisen.

III. Einstellung von Zinnchlorürlösung auf metallisches Eisen.

Als metallisches Eisen benützte ich einerseits Klavierdraht und andererseits elektrolytisch abgeschiedenes Eisen.

Um das Metall für die Titration mit Zinnchlorür verwendbar zu machen, muss es zunächst als Chlorür in Lösung gebracht und sodann durch Oxydation in Chlorid übergeführt werden.

Die ersten Einstellungen auf metallisches Eisen führte ich, um Erfahrungen zu sammeln, zunächst meist mit dem leicht zu beschaffenden Klavierdraht aus, von dem zwei an den beiden Enden entnommene Proben 99,70% metallisches Eisen enthielten. Nach Untersuchungen von Britton[1]) schwankt jedoch der Eisengehalt von Klavierdraht innerhalb ziemlich weiter Grenzen, nämlich zwischen 98,20% und 99,42%. Späterhin folgten dann Bestimmungen des Wirkungswertes der Zinnchlorürlösung mit dem wertvolleren, sorgfältigst auf elektrolytischem Wege gefällten und raffinierten Eisen.

Aus den nachstehend geschilderten Versuchen geht deutlich hervor, dass das Einstellungsverfahren von Zinnchlorür auf eine Eisenoxydsalzlösung von einer Reihe wichtiger, bisher überhaupt nicht, oder nicht genügend beachteter Bedingungen abhängig ist.

Zunächst handelt es sich darum, dass die gesamte Eisenmenge, die titriert werden soll, in Form von Ferrisalz in der Lösung enthalten sei, weshalb auf die Vollständigkeit der Oxydation besondere Sorgfalt zu verwenden ist. Bei meinen ersten Einstellungen auf eine Eisenlösung verwendete ich auf etwa 0,1 g Klavierdraht und 10 cc heisse, verdünnte Salzsäure (1 : 1) zur Ueberführung des Chlorürs in Chlorid etwa 10 cc frisch bereitetes, gesättigtes Chlorwasser. Die Lösung und Oxydation des Klavierdrahtes wurde direkt im Titrierkölbchen vorgenommen. Das überschüssige Chlor vertrieb ich aus praktischen Gründen nicht durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockene, sondern nur durch längeres, etwa 10 Minuten dauerndes Konzentrieren der Eisenlösung und beschleunigte diesen Prozess noch durch Einleiten eines mässig starken

[1]) The Engineering and Mining Journ. 1882. 6. Mai und B. H. Z. 41, 413—14.

Kohlensäurestromes. Um mich nun davon zu überzeugen, ob durch das blosse Konzentrieren einer Lösung wirklich alles überschüssige Chlor verjagt werden kann, führte ich folgenden Versuch aus: Statt einer Eisenlösung wurde ein gleiches Volumen neunfach normaler Salzsäure mit 10 cc Chlorwasser versetzt, ca. 10 Minuten lang mässig gekocht und hierauf eine genau gemessene Menge Zinnchlorürlösung zugegeben. Beim Zurücktitrieren ergab es sich, dass das Zinnchlorür völlig unverändert geblieben war. Somit konnte kein freies Chlor mehr in der Lösung vorhanden gewesen sein. Dieser Versuch zeigt also, dass es unnötig ist, zur Verjagung des überschüssigen Oxydationsmittels erst vollständig zur Trockene einzudampfen, worauf man den Rückstand wieder mit Salzsäure aufnehmen müsste. Die dadurch entstehende Zeitersparnis bedeutet aber für die Verwendbarkeit eines solchen Einstellungsverfahrens in der Praxis einen nicht zu unterschätzenden Vorteil.

Bei den ersten Einstellungen, die ich mit Klavierdraht ausführte, erhielt ich folgende Werte:

	Angewandt[1])		Verbraucht		1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:	
Nr. 126.	0,1048 g	Eisen	3,671 cc	$SnCl_2$	28,548 g	Eisen
» 127.	0,1060 »	»	3,461 »	»	30,627 »	»
» 128.	0,1006 »	»	3,509 »	»	28,669 »	»
» 129.	0,1023 »	»	3,556 »	»	28,768 »	»
» 130.	0,1045 »	»	3,575 »	»	29 231 »	»
» 131.	0,1028 »	»	3,489 »	»	29,464 »	»
» 132.	0,1029 »	»	3,560 »	»	28,905 »	»
» 133.	0,1049 »	»	3,680 »	»	28,505 »	»
» 134.	0,1026 »	»	3,593 »	»	28,556 »	»
» 135.	0,1061 »	»	3,634 »	»	29,169 »	»
» 136.	0,1056 »	»	3,762 »	»	28,070 »	»
» 137.	0,0988 »	»	3,345 »	»	29,537 »	»
» 138.	0,1037 »	»	3,297 »	»	31,453 »	»
» 139.	0,1100 »	»	3,609 »	»	30,479 »	»

[1]) Hiebei sind die Verunreinigungen des Klavierdrahtes (0,3%) bereits berücksichtigt.

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr. 140. 0,0983 g Eisen	3,258 cc $SnCl_2$	30,172 g Eisen
» 141. 0,1117 » »	3,910 » »	28,568 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 29,295 g Eisen.

Die grossen Differenzen und auffallend hohen Reduktionswerte dieser Versuchsreihe (im Mittel: 29,295 g Fe), verglichen mit den durch Einstellung auf elementares Jod erhaltenen Werten (im Mittel: 28,292 g Fe), glaubte ich zunächst auf unvollständige Durchführung der Oxydation der Eisenchlorürlösung zurückführen zu müssen. Daher führte ich noch zwei weitere Bestimmungen in der gleichen Weise aus, benützte aber zur Oxydation der Eisenlösung dieses Mal entsprechend grössere Mengen Chlorwassers.

Angewandt	Verbraucht
Nr. 142. 0,1179 g Fe + 30 cc Chlorwasser	4,126 cc $SnCl_2$
» 143. 0,1118 » » + 50 » »	3,912 » »

1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:

28,575 g Fe

28,579 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 28,577 g Eisen.

Da aber selbst mit diesem grossen Ueberschuss an Chlorwasser keine wesentlich besseren Resultate zu erzielen waren, so glaubte ich auf dieses Oxydationsmittel, auch wegen des verhältnismässig grossen Mehraufwandes an Zeit, den das Konzentrieren grösserer Flüssigkeitsvolumina beansprucht, verzichten zu müssen. Ein weiterer Nachteil dieses Oxydationsverfahrens bestand noch darin, dass das Chlorwasser wegen seiner geringen Haltbarkeit stets frisch bereitet werden musste. Diese Ergebnisse veranlassten mich daher, für meine weiteren Einstellungen ein Oxydationsmittel zu wählen, dem jene Mängel nicht anhafteten. Als geeignet hiefür erschien mir Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung.

Ich verfuhr dabei so, dass ich das Eisen zunächst in heisser, konzentrierter Salzsäure in einem Titrierkölbchen in Lösung brachte und dann nach dem Abkühlen durch Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat oxydierte[1]). Eine Prüfung mit Ferricyankalium auf evtl. noch vorhandenes Oxydul ergab, dass sämtliches Eisen in die Oxydform übergegangen war. Die Verjagung des überschüssigen Chlors erfolgte auch hier nur durch Konzentrieren der Lösung, sodass diese in Bezug auf Salzsäure nun ca. 6 fach normal war. Mit diesen Eisenchloridlösungen erzielte ich folgende Resultate:

	Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr. 144.	0,1012 g Eisen	3,542 cc $SnCl_2$	28,571 g Eisen
» 145.	0,1072 » »	3,755 » »	28,549 » »
» 146.	0,1146 » »	4,014 » »	28,550 » »
» 147.	0,1085 » »	3,803 » »	28,530 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 28,550 g Eisen.

Die Werte der letzten Tabelle zeigen wohl eine wesentlich bessere Uebereinstimmung unter sich, als die der vorhergehenden Versuchsreihen, indes erschien mir der Unterschied gegen die durch Einstellung auf elementares Jod erhaltenen Resultate (28,550 g Eisen gegen 28,292 g Eisen) immer noch als zu beträchtlich, um die angewandte Methode als einwandfrei ansehen zu können. Nun werden bekanntlich die Reduktionen der Eisenchloridlösungen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in heisser Lösung ausgeführt, da bei gewöhnlicher Temperatur der Umschlag der gelben Eisenoxydlösung in die farblose des Oxyduls nicht schnell und deutlich genug erfolgen soll. Nach meinen Versuchen trifft dies jedoch nur bei schwach salzsauren Eisenchloridlösungen zu, während in stark salzsauren Lösungen dieser Umschlag auch bei gewöhnlicher

[1]) Das Chlorat darf nicht in die heisse Lösung eingetragen werden, weil sonst durch zu heftige Gasentwicklung leicht Verluste an wirksamer Substanz entstehen könnten.

Temperatur rasch und deutlich eintritt, wodurch zu grosse Ueberschüsse an Zinnchlorürlösung leicht vermieden werden können. Um mir nun die Gewissheit zu verschaffen, dass die Reduktion des Ferrisalzes auch bei gewöhnlicher Temperatur wirklich vollständig erfolgt sei, führte ich noch einige Titrationen mit heissen Eisenchloridlösungen aus. Dabei war ich jedoch gezwungen, von dem bisher üblichen Verfahren etwas abzuweichen. Es musste nämlich vermieden werden, die heisse Lösung direkt zu titrieren, da sich sonst die Bürettenspitze mit den Dämpfen der heissen Flüssigkeit beschlagen und dadurch das glatte Ablaufen der Zinnchlorürlösung unmöglich gemacht haben würde. Daher titrierte ich die Eisenchloridlösung zunächst nur bei Zimmertemperatur in Kohlensäureatmosphäre auf farblos und brachte dann das Kölbchen ohne Unterbrechung des Kohlensäurestromes auf einige Minuten in ein kochend heisses Wasserbad. Vor dem Zurücktitrieren des überschüssigen Zinnchlorürs mit Jodlösung wurde dann jedesmal wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt.

	Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr.	148. 0,1060 g Eisen	3,713 cc $SnCl_2$	28,548 g Eisen
»	149. 0,1117 » »	3,920 » »	28,495 » »
»	150. 0,1156 » »	4,056 » »	28,501 » »
»	151. 0,1058 » »	3,707 » »	28,541 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 28,521 g Eisen.

Aus diesen Versuchen geht nun deutlich hervor, dass die Temperatur, bei der die Titration vorgenommen wird, tatsächlich einen merklichen Einfluss auf den Wirkungswert einer Zinnchlorürlösung ausübt, da das Mittel (28,521 g Eisen) aus den mit heissen Eisenchloridlösungen gewonnenen Werten um 0,1% niedriger ist als das mit kalten Lösungen erhaltene (28,550 g Eisen). Es wurden daher bei allen folgenden Titerstellungen von mir nur mehr heisse Eisenchloridlösungen in der soeben bereits geschilderten Weise verwendet Aber auch damit dürften noch nicht alle

störenden Einflüsse auf den Titer einer Zinnchlorürlösung ausgeschaltet sein, wie die ziemlich starken Differenzen der Einzelwerte der letzten Tabelle unter sich beweisen.

Diese geringe Uebereinstimmung der Resultate glaubte ich nun auf Grund einiger im Laufe der bisherigen Untersuchungen gemachten Erfahrungen auf die wechselnde Salzsäurekonzentration der zu titrierenden Eisenchloridlösungen zurückführen zu müssen und stellte daher im Folgenden eine Reihe von Versuchen behufs Ermittelung der Grösse dieses Einflusses an. Diese Bestimmungen wurden wie bisher, jedoch unter Einhaltung gleicher Volumina (ca. 40 cc) und unter stufenweiser Aenderung des Gehaltes an freier Salzsäure ausgeführt. Zur Erleichterung der Bestimmung der jeweiligen Säurekonzentration ging ich diesesmal nicht von metallischem Eisen, sondern von der auf Seite 23 erwähnten Eisenchloridlösung aus, die in Bezug auf Salzsäure genau $^1/_1$ normal war.

Salzsäurekonzentration	Angewandte Eisenmenge	Verbrauchtes Zinnchlorürvolumen
Nr. 152. 1fach normal	0,1852 g	6,492 cc
» 153. 2 » »	0,1854 »	6,496 »
» 154. 3 » »	0,1853 »	6,484 »
» 155. 4 » »	0,1846 »	6,452 »
» 156. 5 » »	0,1848 »	6,465 »
» 157. 6 » »	0,1848 »	6,473 »
» 158. 7 » »	0,1851 »	6,495 »
» 159. 8 » »	0,1851 »	6,499 »
» 160. 9 » »	0,1851 »	6,506 »

1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:

28,527 g Fe
28,541 » »
28,578 » »
28,611 » »
28,585 » »
28,549 » »
28,499 » »
28,481 » »
28,451 » »

Aus dieser Tabelle ist nun zunächst die Bestätigung meiner oben erwähnten Beobachtungen zu entnehmen, dass nämlich auch der Salzsäuregehalt einer als Urprüfungssubstanz angewandten Eisenchloridlösung einen wesentlichen Einfluss auf den Ausfall der Gehaltsbestimmung einer Zinnchlorürlösung auszuüben vermag und zwar in dem Sinne, dass der Titer der Zinnchlorürlösung bei Anwendung einer 4fach normal salzsauren Eisenchloridlösung einen Höchstwert erreicht und von hier aus die Werte nach beiden Richtungen hin in der Weise abnehmen, dass mit etwa 1fach bezw. 6fach normal salzsaurer Eisenchloridlösung annähernd gleiche Titerwerte erzielt werden. Schliesslich erreicht dann die Lösung mit 9fach normaler Salzsäure ihren geringsten Wirkungswert, der dem mit elementarem Jod bestimmten bereits sehr nahe kommt. Dies ist wohl auch ein Beweis für die von Uelsmann[1]) aufgestellte Behauptung, dass die Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid in stark salzsaurer, heisser Lösung vollständig und glatt verlaufe. Auf Grund dieser Ergebnisse führte ich nun sämtliche folgende Einstellungen auf eine Eisenchloridlösung in 9fach normal (33%) salzsaurer Lösung aus.

Im Anschluss an die auf Seite 46 angeführte Versuchsreihe machte ich unter Berücksichtigung der bisher gewonnenen Erfahrungen, insbesondere unter Anwendung 9fach normaler Salzsäurekonzentration, einige Gehaltsbestimmungen unter Benützung von Klavierdraht als Kontrollmaterial.

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:
Nr. 161. 0,1851 g Fe	6,503 cc $SnCl_2$	28,464 g Eisen
» 162. 0,1851 » »	6,498 » »	28,486 » »
» 163. 0,1850 » »	6,493 » »	28,492 » »
» 164. 0,1852 » »	6,493 » »	28,523 » »
» 165. 0,1851 » »	6,486 » »	28,538 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht daher im Mittel: 28,500 g Eisen.

[1]) Z. anal. Ch. **16**, 50.

Trotz Vermeidung der bisher beobachteten Fehlerquellen vermisst man aber auch bei diesen Einstellungen die zu erwartende grössere Uebereinstimmung der Werte unter sich, eine Erscheinung, für die zunächst keine befriedigende Erklärung zu finden war, da ja sämtliche Titrationen offenbar unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. Es musste demnach bei Ausführung dieser letzten Versuchsreihe noch eine Bedingungsänderung stattgefunden haben, der bisher keine Beachtung geschenkt worden war. Zunächst fiel mir das successive Ansteigen der Werte in der obigen Reihe auf und brachte mich auf den Gedanken, dass die unmittelbar hintereinander zur Titration abgewogenen Eisenchloridlösungen eventuell beim Stehen eine Veränderung hätten erleiden können. Schon Hart[1]) hatte nämlich die interessante Beobachtung gemacht, dass eine Eisenchloridlösung nach längerem Stehen durch Zinnchlorür viel langsamer reduziert würde, als eine frisch bereitete und dass dazu auch weniger Zinnchlorürlösung erforderlich zu sein scheine. Da die abgewogenen Proben der Eisenchloridlösung bis zur Titration in einem von reduzierenden Gasen freien Raume aufbewahrt wurden, eine Veränderung des Oxydgehaltes der Lösung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure etc. demnach ausgeschlossen war, so blieb mir nichts anderes übrig, als eine gewisse Lichtempfindlichkeit der Eisenchloridlösung annehmen zu müssen. Um mich davon zu überzeugen, stellte ich daher noch folgende Versuchsreihe an, wobei ich Proben der auf Seite 23 erwähnten Eisenchloridlösung vor der Titration verschieden lang dem diffusen Tageslicht aussetzte, bezw. dessen Einwirkung gänzlich entzog.

[1]) Pol. J. 225, 530.

Gewicht d. Lösung ($FeCl_3$)	Angewandte Eisenmenge	Verbrauchtes $SnCl_2$ Vol.
Nr. 166. 10,5799 g	= 0,1850 g	6,506 cc
» 167. 10,5874 »	= 0,1852 »	6,508 »
» 168. 10,5855 »	= 0,1851 »	6,497 »
» 169. 10,5841 »	= 0,1851 »	6,485 »
» 170. 10,5875 »	= 0,1852 »	6,472 »
» 171. 10,5971 »	= 0,1853 »	6,469 »
» 172. 10,5850 »	= 0,1851 »	6,515 »
» 173. 10,5842 »	= 0,1851 »	6,510 »

1000 cc $SnCl_2$ entsprechen:	Zeitdauer der Belichtung
28,435 g Fe	sofort titriert
28,457 » »	» »
28,490 » »	eine Stunde belichtet
28,543 » »	» » »
28,616 » »	zwei Stunden belichtet
28,644 » »	» » »
28,411 » »	Zwei Stunden dunkel aufbewahrt
28,433 » »	» » » »

Aus diesen Versuchen dürfte also der Einfluss des Lichtes auf eine Eisenchloridlösung unverkennbar hervorgehen und es folgt daraus, dass solche zur Titration bestimmte Lösungen nach dem Abwägen ohne Zeitverlust zu verarbeiten, oder wenigstens im Dunkeln aufzubewahren sind. Van Itallie[1]) beobachtete gelegentlich der Darstellung einer Ferroammonsulfatlösung, dass das Sonnenlicht erhebliche reduzierende Wirkungen auf Lösungen von Ferrisalzen ausübe. Will man demnach von einer älteren Ferrichloridlösung von bekanntem Eisengehalt ausgehen, so tut man gut, vor der Titration jede Probe für sich noch mit Kaliumchlorat zu oxydieren. Zwecks Verjagung des überschüssigen Chlors ist es hier vorzuziehen, die Lösung vorsichtig und vor Einwirkung des Lichtes geschützt, zur Trockene zu verdampfen, da man dann nur den Rückstand mit einer bestimmten Menge (40 cc) 9fach normaler Salzsäure aufzunehmen braucht, um so auf einfache Weise die

[1]) Pharm. Weekblad **40**, 490/91.

genau gewünschte Salzsäurekonzentration zu erhalten. Föhr[1]) behauptet zwar, dass gerade das Eindampfen einer salzsauren Eisenchloridlösung als die Hauptfehlerquelle der Eisenbestimmung mittelst Zinnchlorür anzusehen sei, indem sich nämlich mit den Salzsäuredämpfen ein ganz bedeutender Teil des Eisenchlorids verflüchtige. Er hält es für wahrscheinlich, dass das Eisenchlorid in diesen Dämpfen gelöst sei, da ja auch Gase unter Umständen Lösungsmittel für feste Körper sein könnten. Ferner sei das zur Oxydation der Eisenchlorürlösung verwendete freie Chlor nur durch langandauerndes Kochen zu vertreiben, wodurch wiederum Verluste an reduzierbarer Substanz entstehen könnten. Daraus schliesst er aber selbst, dass sich beide Fehler, Verflüchtigung von Eisenchlorid und Festhalten von freiem Chlor, bei Ausführung der Titerstellung von Zinnchlorür gewissermassen aufheben würden, wofern man dafür Sorge trägt, dass nicht der eine Fehler den andern zu sehr überwiege.

Dem entgegen haben jedoch Talbot[2]), Hart[3]) und de Koninck[4]) festgestellt, dass beim Eindampfen saurer Lösungen von Eisenchlorid, selbst in flachen Schalen, kein merklicher Verlust durch Verflüchtigung stattfindet.

Die folgenden, von mir zur Kontrolle angestellten Versuche bestätigen diese Ansicht. Klavierdraht wurde zu diesem Zwecke in Salzsäure gelöst, mit Kaliumchlorat oxydiert und mit Zinnchlorür titriert.

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr. 174. 0,1806 g Fe	6,339 cc $SnCl_2$	28,490 g Fe
Die Lösung sofort nach Vertreibung des Chlors durch Kochen titriert.		
Nr. 175. 0,1543 g Fe	5,415 cc $SnCl_2$	28,495 g Fe
Die Lösung fast bis zur Trockene eingedampft.		
Nr. 176. 0,0747 g Fe	2,621 cc $SnCl_2$	28,501 g Fe
Die Lösung gerade bis zur Trockene eingedampft.		
Nr. 177. 0,1149 g Fe	4,026 cc $SnCl_2$	28,539 g Fe
Die Lösung bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt.		

[1]) B. H. Z. **41**, 252.
[2]) Amer. Chem. J. **19**, 52, 59.
[3]) Pol. J. **225**, 530.
[4]) Z. anal. Ch. **39**, 515.

Wenn wir nun von Versuch Nr. 177, als für die Praxis nicht in Betracht kommend, absehen und die beiden unter sich am meisten differierenden Werte für den Zinnchlorürtiter in Bezug auf Eisen vergleichen, so ergibt sich nur eine Differenz von 0,03%, also eine Grösse, die praktisch wohl vernachlässigt werden darf.

Auf Grund der durch die Versuche Nr. 126—177 gewonnenen Ergebnisse glaubte ich nun alle Bedingungen zu kennen, unter denen die Einstellung einer Zinnchlorürlösung auf Eisenchlorid erfolgen muss. Im Folgenden soll daher zunächst das Verfahren geschildert werden, unter Anwendung von Klavierdraht als Urprüfungssubstanz. Die abgewogene Menge Klavierdraht, ca. 0,1 g, wurde, wie schon auf Seite 45 angegeben, in konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Zur Vermeidung eines Verlustes an Substanz durch Verspritzen, wurde die Auflösung in einem kugligen Kölbchen mit engem und sehr langem Halse vorgenommen, das schräg in ein Wasserbad gestellt wurde. Nach beendigter Auflösung warf ich einige Körnchen Kaliumchlorat in das Kölbchen, spülte mit etwas Salzsäure nach und brachte dies sofort wieder in seine schräge Lage zurück, in der es bis zum Aufhören der Chlorentwicklung verblieb. Hierauf wurde dann die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis eben zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit ca. 40 cc 9fach normaler (33%) Salzsäure aufgenommen, bezw. mit dieser Säure sorgfältig in ein Titrierkölbchen gespült. Um das Chlorid möglichst der Einwirkung des Tageslichtes zu entziehen, wurden diese Operationen in einem nur schwach erhellten Raume vorgenommen. Die Titration selbst erfolgte dann sofort und zwar nach den auf Seite 46 und 48 gemachten Angaben.

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr. 178. 0,1185 g Fe	4,154 cc $SnCl_2$	28,527 g Fe
» 179. 0,1222 » »	4,292 » »	28,472 » »

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr. 180. 0,1212 g Fe	4,251 g $SnCl_2$	28,511 g Fe
» 181. 0,1198 » »	4,199 » »	28,531 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht demnach im Mittel: 28,510 g Eisen.

Einstellung auf elektrolytisch abgeschiedenes Eisen.

Das vorbereitende Verfahren ist bereits bei der Einstellung auf Klavierdraht eingehend geschildert, sodass ich mich hier mit der Zusammenstellung der Resultate begnügen kann.

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlsg. entsprechen:
Nr. 182. 0,1432 g Fe	5,046 cc $SnCl_2$	28,379 g Fe
» 183. 0,1582 » »	5,574 » »	28,382 » »
» 184. 0,1582 » »	5,573 » »	28,387 » »
» 185 0,1430 » »	5,038 » »	28,384 » »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht demnach im Mittel: 28,383 g Eisen.

IV. Einstellung von Zinnchlorürlösung auf Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Eisenoxyd ist gewöhnlich stark hygroskopisch, wodurch die Verwendung dieser Verbindung als Urprüfungssubstanz von der Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln abhängig ist. Anfangs benützte ich zum Abwägen dieser Verbindung ähnliche Wägegläschen, wie ich sie zum Abwägen von elementarem Jod empfohlen habe (vergl. S. 37), nur wesentlich grösser und mit dem Unterschiede, dass das Gewicht der entnommenen Substanz durch Zurückwägen des Wägegläschens ermittelt wurde. Dabei machte ich die Beobachtung, dass das Wägegläschen während des Zurückwägens allmählich um ca. 0,4 mg an Gewicht zunahm und dass die Gewichtskonstanz erst nach etwa 7 bis 10 Minuten

eintrat. Diese Erscheinung konnte ich mir nur durch starke Erwärmung des Gläschens und seines Inhaltes infolge der Kompression der Luft beim Ineinanderschieben der beiden Röhrchen erklären. Da sich diese Erscheinung auch bei sehr vorsichtigem Schliessen des Gläschens, wenn auch nicht in so hohem Masse wie vorher wiederholte, so entschloss ich mich, an ihrer Stelle zur Abwägung des Eisenoxydes gewöhnliche Wägegläschen zu benützen. Ich glaubte dies um so eher tun zu können, als ich bei dem von mir angewandten Eisenoxyd keine besondere hygroskopische Eigenschaft[1]) bemerkte, wie der folgende Versuch zeigen soll. Etwa 3 g Eisenoxyd wurden in einem unbedeckten Porzellantiegel auf die Wage gebracht und das Gewicht von Zeit zu Zeit kontrolliert. Dabei konnte ich keine Gewichtszunahme beobachten. Das Chlorcalcium war natürlich während der Dauer des Versuches aus dem Wagengehäuse entfernt worden.

Zur Titerstellung wurden ca. 0,2 g Eisenoxyd genau abgewogen und in konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde sodann unter Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 40 cc 9fach normaler Salzsäure aufgenommen. Die Titration selbst erfolgte auch hier in der früher angeführten Weise. (S. 46).

	Angewandt			Verbraucht
Nr. 186.	0,3002 g	Fe_2O_3	= 0,2100 g Fe	7,372 cc $SnCl_2$
» 187.	0,1823 »	»	= 0,1275 » »	4,477 » »
» 188.	0,1653 »	»	= 0,1156 » »	4,057 » »
» 189.	0,2286 »	»	= 0,1599 » »	5,611 » »
» 190.	0,2327 »	»	= 0,1628 » »	5,714 » »
» 191.	0,2060 »	»	= 0,1441 » »	5,060 » »
» 192.	0,2090 »	»	= 0,1462 » »	5,131 » »

[1]) Eine solche scheint überhaupt nur einem Eisenoxyd zuzukommen, welches durch Glühen von Eisenhydroxyd, das mit Ammoniak gefällt wurde, gewonnen ist. Der nie fehlende Kieselsäuregehalt derselben schliesst indes die Anwendung dieses Präparates schon von vorneherein aus.

1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen;

28,486 g Fe
28,479 » »
28,494 » »
28,498 » »
28,491 » »
28,478 » »
28,493 »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht demnach im Mittel: 28,488 g Eisen.

V. Einstellung von Zinnchlorürlösung auf eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt ($^1/_1$ normal).

Trotz der Einfachheit des von mir ausgearbeiteten Verfahrens der Einstellung einer Zinnchlorürlösung auf metallisches Eisen oder Eisenoxyd erfordert immerhin die Auflösung des Eisens geraume Zeit, wodurch die praktische Anwendbarkeit dieser Einstellungsmethode wesentlich beeinträchtigt wird.

Dies suchte ich nun dadurch zu vermeiden, dass ich an Stelle von metallischem Eisen direkt von einer sauren Eisenchloridlösung von genau bekanntem Eisengehalt ausging[1]). Die von mir benützte Lösung war in Bezug auf Eisen und Salzsäure annähernd $^1/_1$ normal. Da aber eine solche Lösung nicht unbegrenzte Zeit haltbar ist und insbesondere durch Einwirkung des Lichtes leicht Zersetzung erleidet[2]), so empfiehlt es sich, die für jede Einstellung zu verwendende Eisenchloridlösung genau abzuwägen und jedesmal mit etwas Kaliumchlorat zu behandeln, um etwa während des Stehens entstandenes Chlorür wieder in Chlorid überzuführen. Das Verfahren erleidet dadurch nur eine geringe Verzögerung, die gegenüber dem Vorteil durch Vermeidung

---

[1]) Dieses Verfahren wird auch von de Koninck empfohlen. Lehrbuch **1**, 455. (1904).

[2]) Vgl. Versuche Nr. 166—173.

der zeitraubenden Auflösung von metallischem Eisen nicht in Betracht kommen kann. Die Einstellung erfolgt auch hier in der bereits angegebenen Weise.

Angewandt	Verbraucht	1000 cc Zinnchlorürlösung entsprechen:
Nr. 193. 0,1293 g Fe	4,555 cc $SnCl_2$	28,386 g Fe
194. 0,1287 » »	4,534 » »	28,386 »
195. 0,1295 » »	4,563 » »	28,380 »
196. 0,1293 » »	4,556 » »	28,380 »

Ein Liter meiner Zinnchlorürlösung entspricht demnach im Mittel: 28,383 g Eisen.

Uebersicht der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Wirkungswerte meiner Zinnchlorürlösung.

In der folgenden Zusammenstellung wurde zur Erleichterung des Vergleiches für sämtliche Fälle der Wirkungswert der Zinnchlorürlösung in Bezug auf metallisches Eisen benützt. Das Ergebnis der Gehaltsbestimmung mit gewöhnlichem resublimiertem Jod ist in dieser Uebersicht nicht berücksichtigt, da dieser mangels genauer Kenntnis der Art und Menge seiner Verunreinigung keine wesentliche Bedeutung für Vergleichszwecke beigelegt werden kann und diese Titrationen hauptsächlich aus dem Grunde ausgeführt wurden, um Erfahrungen für die Einstellungen auf die wertvolleren, reinsten Jodpräparate zu sammeln. In der folgenden Zusammenstellung entspricht 1 Liter meiner Zinnchlorürlösung bei Anwendung der nachbenannten Urprüfungssubstanzen dem jeweils in Grammen angegebenen Werte.

Elementares Jod (nach Stas)	28,292 g Eisen
Elementares Jod (nach de Koninck)	28,329 »
Kaliumjodat	28,329 » »
Elektrolytisches Eisen	28,383 g Eisen
Eisenchloridlösung	28,383 » »
Eisenoxyd	28,488 »
Klavierdraht	28,510 »

Der Mittelwert aus sämtl. Gehaltsbestimmg. beträgt also **28,388 g Eisen**

Kritik der erhaltenen Wirkungswerte.

Ein Blick auf vorstehende Zusammenstellung lehrt uns, dass der Wirkungswert einer Zinnchlorürlösung, je nachdem derselbe mit der einen oder andern der genannten Urprüfungssubstanzen ermittelt wurde, verhältnismässig grossen Schwankungen unterworfen sein kann, die sich nicht ausschliesslich auf Versuchsfehler zurückführen lassen. So differiert z. B. der niedrigste, mit nach Stas dargestelltem Jod erhaltene Wert (28,292 g Fe) mit dem höchsten, mittels Klavierdraht (28,510 g Fe) bestimmten, um 0,77%. Da sich die von mir angewandten Methoden der Gehaltsbestimmung im Prinzip auf zwei zurückführen lassen, nämlich Einstellung mittelst einer Jodlösung (elementares Jod, Kaliumjodat) und Einstellung mit einer Eisenchloridlösung (metallisches Eisen, Eisenchloridlösung, Eisenoxyd), so liegt die Vermutung nahe, es könnte die erwähnte Zweiteilung eben in der Verwendung dieser beiden verschiedenartigen Substanzen ihre Begründung finden. In der Tat ist dies auch der Fall, indem sich in Uebereinstimmung mit obiger Zweiteilung auch die Resultate in zwei Kategorien ordnen lassen, nämlich in niedrigere (Mittelwert 28,317 g Fe) unter Anwendung von Jodlösung und höhere (Mittelwert 28,441 g Fe) unter Anwendung von Eisenchloridlösung gewonnene.

In Anbetracht der erwähnten Differenzen der bei Anwendung der verschiedenen Urprüfungssubstanzen erhaltenen Wirkungswerte ist nun die Frage von entscheidender Bedeutung, welcher der gewonnenen Werte der wahre sei, bezw. sich diesem am meisten nähere. Eine einfache Ueberlegung führt zu dem Ergebnis, dass der Titer einer Lösung unter sonst gleichen Umständen umso niedriger ausfallen muss, je reiner die angewandte Urprüfungssubstanz ist; denn wenn gleiche Mengen eines reinen einerseits und eines verunreinigten Stoffes andererseits mit derselben Lösung titriert werden, so verbraucht man zur reinen Probe ein grösseres Volumen, als bei Verwendung der unreinen. Es erfordern daher gleiche Mengen derselben

Lösung zur Beendiguug der Reaktion mehr von der verunreinigten Urprüfungssubstanz, als von der reinen, wodurch im ersteren Falle der Gehalt der zu prüfenden Lösung an wirksamer Substanz scheinbar erhöht wird. Daraus folgt unmittelbar, dass beim Vergleichen mehrerer Urprüfungssubstanzen unter sonst gleichen Umständen diejenige die reinste sein muss, die zum niedrigsten Wirkungswerte führt. Demnach würde in unserem Falle diese Eigenschaft dem nach Stas dargestellten elementaren Jod zukommen. Aber auch die mit reinstem Material bestimmten Werte entsprechen nur dann dem wahren Titer, wenn bei der Ausführung der Bestimmung jeder Substanzverlust vermieden wird, da sich ein solcher nach der eben angestellten Erwägung am Wirkungswerte im Sinne einer Verunreinigung äussert, d. h. wie bereits erwähnt, diesen erhöht. Zu diesen Substanzverlusten sind zu rechnen: Mechanische Verluste durch Verspritzen, Verflüchtigen (Jod), unvollständige Oxydation von Eisenchlorür, unvollständige Reduktion von Eisenchlorid, Einfluss der Belichtung oder reduzierender Gase, sowie schliesslich auch Wägefehler[1]).

Prüfen wir den mit Stas'schem Jod erhaltenen Wert (28,292) noch unter diesem Gesichtspunkte, so dürfen wir denselben unbedenklich als den wahren Titer, oder wenigstens als den diesem am nächsten kommenden Wert betrachten; denn bei der Sorgfalt, die ich auf das Abwägen[2]) der Substanz und die Vornahme der Manipulationen verwendete, ist ein Substanzverlust dieser Herkunft wohl als ausgeschlossen zu betrachten. Auf Grund dieser Erwägung glaube ich nun, den mit Hilfe von elementarem Stas'schem Jod erhaltenen Titer (28,292) meiner Zinnchlorürlösung bei der Vergleichung der übrigen Werte als Normalwert zu Grunde legen zu dürfen.

Das nach de Koninck dargestellte Jod führt zu einem Wirkungswert 28,329; derselbe ist also um 0,13%

[1]) Solche natürlich nur im Falle zu niedriger Gewichtsbestimmung.

[2]) Geringe Wägefehler würden ohnedies in Anbetracht des hohen Atomgewichtes des Jods kaum in Betracht kommen.

höher, als der Normaltiter. Da die Zinnchlorürlösung ihren Gehalt während der ganzen Dauer der Versuche nicht änderte[1]), so muss das auf diese Weise gewonnene Jod etwas weniger rein sein, als das nach Stas erhaltene. Der Unterschied ist jedoch so gering, dass man denselben in der Praxis in der Mehrzahl der Fälle wohl vernachlässigen kann.

Dasselbe gilt auch für die Anwendung von Kaliumjodat, das nach meinen Versuchen zu demselben Wirkungswerte führt, wie die Titrationen unter Anwendung de Koninckschen Jodes, wobei jedoch noch zu bemerken ist, dass neben dessen leichter Beschaffbarkeit und Reinigungsmöglichkeit dem Vorteil, der darin besteht, die Substanz bequem und ohne weitere Vorsichtsmassregel zur Wägung bringen zu können, als Nachteil nur der Umstand gegenübersteht, dass sich etwaige Wägefehler bei der Titration nach der stöchiometrischen Berechnung mit dem ungefähr 3,5 facben Betrage am Resultate äussern.

Das durch Elektrolyse abgeschiedene metallische Eisen sowie die Anwendung einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte führt ebenfalls zu unter sich übereinstimmenden Werten, die jedoch von dem Normalwert um + 0,32% differieren. Dieser Unterschied darf wohl auf die oben als Substanzverluste bezeichneten Einflüsse, soweit sie hier überhaupt in Betracht kommen können, zurückgeführt werden. Vor allem wäre hier an die Lichtempfindlichkeit der Eisenchloridlösungen zu denken, da sich der Einfluss des Lichtes ja nie völlig vermeiden lässt. Der Gehalt der Ferrichloridlösung an wirksamer Substanz war auf gewichtsanalytischem Wege nach einer als einwandfrei nachgewiesenen Methode ermittelt worden. Die grosse Uebereinstimmung der für elektrolytisch gefälltes Eisen bezw. für Eisenchloridlösung erhaltenen Werte ist wohl, ebenso wie dies bei dem nach de Koninck dargestellten elementaren Jod und dem Kaliumjodat der Fall

[1]) Ich überzeugte mich davon von Zeit zu Zeit durch Einstellung der Lösung auf elementares Jod.

ist, zum Teil auf einen Zufall zurückzuführen, zumal wenn man überlegt, dass sämtliche Abweichungen, die sich bei der Titration ergeben, bei den zur Vergleichung kommenden Werten mit ihrem ungefähr 200fachen Betrage[1]) auftreten.

Beträchtlich höhere Werte wurden erzielt unter Anwendung von Eisenoxyd (28,488) und Klavierdraht (28,510), ohne dass es mir möglich wäre, bestimmte Ursachen dafür anzugeben. Höchstens wäre zu erwähnen, dass für beide genannte Materialien die Reinheitskriterien einigermassen beschränkt sind, wodurch die Zuverlässigkeit dieser Methoden natürlich beeinträchtigt wird. Immerhin ist die sehr befriedigende Uebereinstimmung in den Resultaten der mit Eisenoxyd ausgeführten Oxydationen (Nr. 186 bis 192), deren Maximaldifferenz nur 0,07% beträgt, sehr auffallend, während die mit Klavierdraht erhaltenen Resultate (Nr. 178—181) wesentlich grössere Unterschiede aufweisen, indem ihre Maximaldifferenz nicht weniger als 0,21% beträgt. Von den eisenhaltigen Urprüfungssubstanzen kann nach dem Ergebnis obiger Vergleichung also nur elektrolytisch abgeschiedenes Eisen oder eine Eisenchloridlösung von genau bekanntem Gehalt in Betracht kommen und zwar wird aus praktischen Gründen der Eisenchloridlösung wohl in allen Fällen der Vorzug eingeräumt werden müssen. Durch Aufbewahren einer solchen Lösung im Dunkeln kann ja leicht einer Veränderung ihres Gehaltes vorgebeugt werden.

Die bereits oben erwähnte gruppenweise Verschiedenheit der durch Einstellung einer Zinnchlorürlösung gewonnenen Resultate, je nachdem dieselbe mit Jod oder mit Eisenchlorid erfolgte, lässt es wohl für die meisten Fälle als ausgeschlossen erscheinen, eine auf Jod gestellte Zinnchlorürlösung unmittelbar zu Eisentitrationen zu verwenden und umgekehrt. Da jedoch sowohl die unter Anwendung von elementarem Jod und Kaliumjodat einerseits,

[1]) Verbraucht wurden bei der Titration jedesmal rund 5 cc Zinnchlorürlösung. Die Umrechnung für den Vergleichszweck erfolgte auf einen Liter.

sowie von elektrolytisch abgeschiedenem Eisen und Eisenchloridlösung andererseits erhaltenen Resultate unter sich sehr befriedigende Uebereinstimmung zeigen, so lässt sich die Beziehung der in Betracht kommenden zwei Wirkungswerte praktisch in Form eines Faktors ausdrücken, mit Hilfe dessen dann die Verwendung einer solchen Lösung auch für beide Zwecke ermöglicht wird. Nehmen wir als Mittel für die mit Jodpräparaten bestimmten Wirkungswerte einen Gehalt von 28,317 g Fe an, so ist dieser Faktor, unter Ausschluss der bei Anwendung von Eisenoxyd und Klavierdraht erhaltenen Zahlen, in unserem Falle $\frac{28{,}317}{28{,}383} = 0{,}9977$ bezw. dessen reziproker Wert.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit besteht in dem Nachweis der Ungleichwertigkeit der zur Ermittlung des Wirkungswertes einer Zinnchlorürlösung bisher vorgeschlagenen und von mir in Betracht gezogenen Urprüfungssubstanzen. Die erhaltenen Resultate finden sich auf Seite 56 übersichtlich zusammengestellt und ihrer Interpretation sind die kritischen Bemerkungen auf Seite 57—61 gewidmet. Neben der sorgfältigen Nachprüfung der Angaben früherer Autoren glaube ich besonderen Wert auf die Ermittelung einer Reihe von Bedingungen, die bei der Einstellung einer Zinnchlorürlösung auf Eisen bezw. eisenhaltige Reagentien einzuhalten sind, legen zu dürfen, so besonders auf meine Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur, der Salzsäurekonzentration und der Belichtung einer Eisenchloridlösung, sowie über die Flüchtigkeit des Eisenchlorids (Beleganalysen Nr. 126—177).

Wie bei den meisten titrimetrischen Operationen, nahmen auch hier bereits die Vorarbeiten einen grossen Teil der zur Verfügung stehenden Zeit in Anspruch, umsomehr, als es sich in meinem Falle um vergleichende Versuche handelte, die sich, wie vorauszusehen war, auf mehrere Semester verteilen und bei denen infolge der verhältnismässig hohen Konzentration der benützten Reduktionsflüssigkeit noch besondere Anforderungen an die Genauigkeit der Volumenbestimmung zu stellen waren. Um die unmittelbare Vergleichbarkeit sämtlicher im Laufe der langen und wiederholt unterbrochenen Arbeitsperiode gewonnenen Resultate sicher zu stellen, musste die sonst bei massanalytischen Arbeiten übliche Apparatur nach verschiedenen Richtungen hin verbessert und vervollkommnet

werden. Dabei handelte es sich zunächst um Ausschaltung der Einflüsse wechselnder Temperatur[1]) und um die Verwendung möglichst genau kalibrierter Messgefässe. Erstere Aufgabe, d. h. die Ermöglichung des Arbeitens bei konstanter Temperatur, glaube ich mit Hilfe der auf Seite 29—36 näher beschriebenen und skizzierten Apparatur einwandfrei gelöst zu haben. Behufs Kontrolle, bezw. Korrektion der von mir benützten, in $^1/_{100}$ cc geteilten Bürette war ich gezwungen, das übliche Verfahren, das für derartige feine Instrumente versagt, zweckentsprechend zu modifizieren. (S. Anhang). Von geradezu entscheidender Bedeutung für das Gelingen der vorliegenden Untersuchung war, wie ich schon nach den ersten orientierenden Versuchen feststellen konnte, die Ausschaltung des Einflusses des atmosphärischen Sauerstoffs während der Operation des Titrierens selbst, ein Umstand, dem bisher von keiner Seite Rechnung getragen wurde. Die Versuche Nr. 71—93 liessen keinen Zweifel darüber, dass diese Fehlerquelle die Ursache erheblicher Differenzen bilden kann und dass deren Eliminierung nicht nur bei der Ausführung von Präzisionsarbeiten, sondern bereits im gewöhnlichen Laboratoriumsbetriebe in hohem Grade wünschenswert erscheinen musste. (S. 27). Die von mir bei sämtlichen Titrationen mit Zinnchlorür benützten Titrierkölbchen mit Gaszuleitungsrohr entsprechen nun allen Anforderungen, die bei volumetrischen Bestimmungen unter Anwendung eines indifferenten Gasstromes gestellt werden müssen und eignen sich naturgemäss nicht nur für den behandelten Fall, sondern empfehlen sich, wie nachträglich im hiesigen Laboratorium bereits durch zahlreiche Versuche festgestellt wurde, in gleicher Weise zur alkalimetrischen Bestimmung von Na OH, Ba $(OH)_2$, Ca$(OH)_2$ etc., wobei der Kohlensäurestrom nur durch einen von Kohlensäure befreiten Luftstrom ersetzt zu werden braucht. Wenn nun die er-

[1]) Schon mit Rücksicht auf die grossen Temperaturunterschiede beim Arbeiten während des Winter- und Sommerhalbjahres.

wähnten Titrierkölbchen in Zukunft einen unentbehrlichen Bestandteil der volumetrischen Zwecken dienenden Ausrüstung des Analytikers bilden werden, so wird der übrige Teil der von mir benützten Apparatur in der Praxis je nach besonderen Verhältnissen und Ansprüchen mehr oder weniger umfangreiche Abänderungen, bezw. Vereinfachungen erfahren können und zwar schon aus dem Grunde, da eine vergleichende Untersuchung, wie sie hier ausgeführt wurde, dort nicht in Betracht kommt und in der Regel nur mit einer einzigen Urprüfungssubstanz gerechnet zu werden braucht.

Anhang.

Kalibrierung meiner Messbürette.

Ist es schon ein unerlässliches Erfordernis, die gewöhnlich benützten Büretten grösseren Rauminhaltes, sofern sie zur Vornahme genauerer Untersuchungen Anwendung finden sollen, zu prüfen und für dieselben eventuell eine Korrektionstabelle anzufertigen, so trifft dies umso mehr zu für ein Instrument, wie ich es für meine Zwecke verwenden musste, nämlich eine Bürette von nur 10 cc Inhalt und einer Einteilung in $^1/_{100}$ cc. Da die Kalibrierung durch Ausfliessenlassen von Wasser aus der Bürette und Wägung desselben vorgenommen wird, so folgt daraus, dass im wesentlichen zwei Momente besondere Berücksichtigung beanspruchen, nämlich die Temperatur des ausfliessenden Wassers und der sogenannte Nachlauf, d. h. dasjenige kleine Volumen, das während der Entnahme der Flüssigkeit an den Gefässwänden haften bleibt und nach Unterbrechung des Auslaufstromes allmählich herabfliesst, wodurch das Niveau wieder zum Steigen gebracht und so das ursprünglich abgelesene Volumen um einen messbaren Betrag verringert wird. Was nun die von Temperaturschwankungen möglicherweise herrührenden Fehler betrifft, so sind solche durch Anwendung der von mir benützten und oben näher beschriebenen Apparatur, die das Arbeiten bei konstanter Temperatur von 15° gestattet, eliminiert. Bezüglich des Nachlaufs ergibt eine einfache Ueberlegung, dass die Grösse desselben, abgesehen von der Natur der auslaufenden Flüssigkeit und der Glassorte, nur abhängig ist von der Grösse der bespülten Fläche und von der Zeit, die während der Entnahme eines be-

stimmten Flüssigkeitsvolumens verstreicht, der sogenannten Auslaufzeit. Da es wegen der Trägheit, mit der die adhärierenden Flüssigkeitsmengen nachfliessen, praktisch nicht möglich ist, mit der Ablesung so lange zu warten, bis das Niveau konstant bleibt, so hat man sich dahin geeinigt, eine sogenannte Wartezeit einzuführen. Dieselbe beträgt nach den amtlichen Vorschriften[1]) eine halbe Minute.

Um mir nun für meinen speziellen Fall, in dem es sich um die Messung sehr kleiner Volumina handelte, eine Vorstellung von der Grösse der nachlaufenden Flüssigkeitsmenge und ihrer Abhängigkeit von der Auslaufzeit bezw. Auslaufgeschwindigkeit machen zu können, stellte ich eine grössere Reihe von Versuchen an. Als Mass für die Ausflussgeschwindigkeit wählte ich die Anzahl der Tropfen, die in der Zeiteinheit aus der Bürette ausflossen. Zur Messung der Zeit hatte ich ein auf das Sekundentempo eingestelltes Metronom nach Maelzel in Benützung. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, die Flüssigkeit in einem ganz bestimmten Takte aus der Bürette ausfliessen zu lassen. Da sich mit abnehmender Höhe der Flüssigkeitssäule in der Bürette die Ausflussgeschwindigkeit natürlich allmählich verringern würde, so ist man zu ihrer Einhaltung gezwungen, den Ausfluss mit Hilfe des Bürettenhahns entsprechend zu regulieren. Dies ist jedoch nur erforderlich bei der Entnahme höherer Flüssigkeitssäulen und zwar wegen der in diesem Falle eintretenden grösseren Druckdifferenzen während des Auslaufes. Bei Entnahme kleinerer Flüssigkeitsmengen ist aber die Aenderung der Ausflussgeschwindigkeit so unbedeutend, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann.

---

[1]) Mitteilungen der Kaiserlichen Normaleichungs-Kommission 2, 222. (1904).

I. Gewichtsbestimmung der ausfliessenden Wassermenge unter Aenderung der Ausflussgeschwindigkeit.

Tabelle 1.

Versuchsreihe	I	II	III	IV	V	VI
Ausfluss-geschwindigkeit	Im Strahl	pro 1 sec. 4 Tropfen	3 Tr.	2 Tr.	1 Tr.	pro 2 sec. 1 Tr.
Auslaufzeit in sec.	15—20	70	90	135	285	600
Gewicht der ausgeflossenen Wassermenge ohne Berücksichtigg. d. Nachlaufs	9,917 g	10,036 g	10,047 g	10,060 g	10,070 g	10,080 g
	9,916 g	10,037 g	10,046 g	10,058 g	10,069 g	10,073 g
	9,917 g	10,035 g	10,048 g	10,059 g	10,073 g	10,075 g
	9,917 g	10,037 g	10,046 g	10,060 g	10,073 g	10,079 g
Mittelwert:	9,917 g	10,036 g	**10,047** g	10,059 g	10,071 g	10,077 g

II. Volumbestimmung der nachfliessenden Wassermenge (Nachlauf) und der Nachlaufzeiten unter Aenderung der Ausflussgeschwindigkeit.

Tabelle 2.

Versuchsreihe[1])	I			II	III	IV	V	VI
Ausfluss-geschwindigkeit.	Im Strahl			pro 1 sec. 4 Tropfen	3 Tr.	2 Tr.	1 Tr.	pro 2 sec. 1 Tr.
	a)	b)	c)					
1.	38	36	37	420	600	1200	—	—
2.	17	11	14	420	600	—	—	—
3.	5	8	10	540	900	—	—	—
4.	7	8	10	720	—	—	—	—
5.	15	14	12	—	—	—	—	—
Nachlauf- 6.	16	15	15	—	—	—	—	—
zeiten für 7.	18	19	18	—	—	—	—	—
je $^1/_{100}$ cc 8.	22	22	27	—	—	—	—	—
Wasser in 9.	36	32	34	—	—	—	—	—
Sekunden. 10.	41	40	41	—	—	—	—	—
11.	58	62	74	—	—	—	—	—
12.	85	80	99	—	—	—	—	—
13.	152	137	144	—	—	—	—	—
14.	252	240	215	—	—	—	—	—
15.	435	405	480	—	—	—	—	—
16.	1370	1390	1350	—	—	—	—	—
Gesamtnachlauf:	0,16 ccm			0,04 cc	**0,03** cc	0,018 cc	0,005 cc	0,00 cc

[1]) Versuchsreihe I wurde dreimal, Versuchsreihe II—VI je einmal ausgeführt.

III. Bestimmung des Gesamtinhaltes der Bürette durch Addition des Gesamtnachlaufes zu den aus Tabelle 1 erhaltenen Mittelwerten.

Tabelle 3.

Versuchsreihe	I	II	III	IV	V	VI
Gewicht der ausgeflossenen Wassermenge ohne Berücksichtigg. d. Nachlaufs	9,917 g	10,036 g	10,047 g	10,059 g	10,071 g	10,077 g
Gesamtnachlauf	0,16 g[1])	0,04 g	0,03 g	0,018 g	0,005 g	0,00 g
Gesamtinhalt:	10,077 g	10,076 g	10,077 g	10,077 g	10,076 g	10,077 g

Die Addition des Gesamtnachlaufs zu dem Gewicht der ausgeflossenen Wassermenge ergibt also für alle sechs Versuchsreihen nahezu den gleichen Wert, 10,077 g.

Aus der letzten Reihe der ersten Tabelle ist ersichtlich, dass nur die bei langsamstem Tempo ausgeflossene Flüssigkeitsmenge (10,077 g Wasser) tatsächlich das Maximum und demnach den Gesamtinhalt der Bürette darstellt, da ja in diesem Falle kein messbarer Nachlauf beobachtet werden konnte. Ist dies richtig, so muss sich durch Subtraktion aller anderen Mittelwerte der Tabelle 1 von diesem Maximalwerte der Gesamtnachlauf, der von der Ausflussgeschwindigkeit abhängig ist, berechnen lassen. Dies ist nun, wie aus meiner Zusammenstellung ersichtlich, auch tatsächlich der Fall.

Bezüglich der Nachlaufzeit, d. h, desjenigen Zeitraums, der verstreicht, bis das Niveau nach der Entnahme der Flüssigkeit konstant bleibt, bezw. bis sämtliche[2]) an der Glaswand haftende Flüssigkeit nachgelaufen ist, muss bemerkt werden, dass dieselbe wesentlich abhängt von der Höhe des cylindrischen Raumes, den die Flüssigkeit in der Bürette einnimmt. Während die Höhe für 1 cc bei einer gewöhnlichen 50 cc-Bürette nur ca. 1 cc ausmacht, beträgt dieselbe bei meiner engkalibrigen 10 cc-Bürette für

[1]) Für die geringen Beträge der Nachläufe wurden die Volumina (0,005 cc—0,16 cc) durch die Gewichte substituiert.

[2]) Selbstverständlich mit Ausnahme der dem Adhäsionskoeffizienten entsprechenden Menge.

den gleichen Raum bereits 7 cm. Darin ist auch die Ursache der unverhältnismässig langen Nachlaufzeiten zu finden, die in Tabelle 2 bestimmt wurden. Da es daher für mich praktisch ausgeschlossen war, erst das Eintreten der Niveaukonstanz abzuwarten, um dann die Ablesung vorzunehmen, so war ich darauf angewiesen, entweder unmittelbar nach der Entnahme des Flüssigkeitsvolumens die Ablesung vorzunehmen, oder erst nach Ablauf der amtlich vorgeschriebenen Wartezeit. Bevor wir uns aber mit dieser Frage beschäftigen, ist zunächst noch die wichtige Entscheidung über die einzuführende Ausflussgeschwindigkeit zu treffen. Dieselbe musste so gewählt werden, dass

1. ihre Einhaltung praktisch keine Schwierigkeiten bereitet, und
2. der Nachlauf erst nach erfolgter Ablesung anfängt, wahrnehmbar zu werden.

Ad 1. Als obere Grenze haben meine Versuche eine Ausflussgeschwindigkeit von 3 Tropfen pro Sekunde ergeben, da schon bei einer Geschwindigkeit von 4 Tropfen pro Sekunde die Kontrolle des Tempos erschwert ist. Was die untere Grenze betrifft, so ist auf den Zeitverlust Rücksicht zu nehmen, der durch die Wahl eines langsameren Tempos bedingt würde. Sonst gleiche Bedingungen angenommen, hat sich eine Ausflussgeschwindigkeit von 3 Tropfen pro Sekunde als besonders geeignet erwiesen.

Ad 2. Da meine Bürette als kleinstes bestimmbares Volumen $^1/_{1000}$ cc zu schätzen gestattete, so betrachtete ich eine Niveauänderung von $^1/_{1000}$ cc als den eben wahrnehmbaren Beginn des Auftretens eines Nachlaufes. Wie sich durch Division der Nachlaufzeiten Tabelle 2) des jeweils ersten Hundertel Kubikcentimeter durch zehn ergibt, tritt dieser Zustand bei verschiedenen Ausflussgeschwindigkeiten nach folgenden Zeiträumen ein:

bei Ausfluss im Strahl bereits nach ca. . . . . 3,5 Sek.
bei Ausfluss von 4 Tropfen pro Sekunde nach ca. 42 Sek.
bei Ausfluss von 3 Tropfen pro Sekunde nach ca. 60 Sek.
bei Ausfluss von 2 Tropfen pro Sekunde nach ca. 120 Sek.

Da für die genaue Einstellung auf einen Teilstrich, wie sie bei der Kalibrierung erforderlich ist, sowie für die Ablesung bei einer Titration zum mindesten eine halbe Minute in Anrechnung gebracht werden darf, so folgt daraus, dass beim Ausfluss im Strahl nach Ablauf dieser Zeit bereits nahezu $^1/_{100}$ cc nachgelaufen war.

Die Anwendung des 4 Tropfen-Tempos würde der oben genannten Bedingung gerade entsprechen. Bei Anwendung des 3 Tropfen-Tempos jedoch bleibt noch ein erwünschter Spielraum, der für den Fall des Eintritts von Komplikationen reserviert bleiben sollte. Aus diesen Gründen entschied ich mich auch bei Ausführung der Kalibrierung und der Titrationen für eine Ausflussgeschwindigkeit von 3 Tropfen pro Sekunde. Damit ist nun gleichzeitig die oben berührte Alternative (sofortiges Ablesen oder Berücksichtigung der Wartezeit) entschieden, in dem eine Niveauänderung bei der gewählten Ausflussgeschwindigkeit überhaupt erst nach Verlauf einer Minute bemerkbar wird, sodass ich also jeweils sofort nach Entnahme eines Flüssigkeitsvolumens die Ablesung vornehmen konnte.

Auswägung der einzelnen Kubikzentimeter der Bürette mit Wasser von 15° ohne Berücksichtigung des Nachlaufes.

Nach dem Ergebnis der in der Tabelle 1, Reihe III erhaltenen Wägungen beträgt das Gewicht der dem Gesamtvolumen der Bürette entsprechenden Wassermenge, ohne Berücksichtigung des Nachlaufes . . . . . 10,047 g.

Im Folgenden wurde nun das Wassergewicht, wie oben, für jeden einzelnen cc der Bürette durch 4malige Wägung bestimmt.

Tabelle 4.

	I	II	III	IV	Mittelwert
1. cc	0,996 g	0,997 g	0,999 g	0,997 g	0,997 g
2. »	1,001 »	1,004 »	1,006 »	1,004 »	1,004 »
3. »	1,000 »	1,001 »	1,001 »	1,000 »	1,001 »
4. »	1,003 »	1,004 »	1,004 »	1,004 »	1,004 »
5. »	0,988 »	0,986 »	0,988 »	0,989 »	0,988 »
6. »	9,997 »	0,998 »	0,999 »	0,998 »	0,998 »
7. »	1,006 »	1,007 »	1,006 »	0,006 »	0,006 »
8. »	1,020 »	1,020 »	1,019 »	1,019 »	1,020 »
9. »	1.015 »	1,016 »	1,016 »	1,017 »	1,016 »
10. »	1,018 »	1,019 »	1,018 »	1,016 »	1,018 »
10 cc	10,044 g	10,052 g	10,056 g	10,050 g	**10,052 g**

Der Mittelwert aus sämtlichen Bestimmungen, 10,052 g differiert also von dem bereits in Tabelle 1, Reihe III, ermittelten Werte 10,047 g nur um 0,005 g oder um 0,05%.

Bestimmung der Nachläufe für Wasser und Zinnchlorürlösung.

Die Flüssigkeiten wurden jedesmal im 3 Tropfen-Tempo der Bürette entnommen. Zur Bestimmung der Nachläufe nach Einstellung des Niveaus auf die Marke des betreffenden Kubikzentimeters wurde die Ablesung sofort vorgenommen, dann bis zur Niveaukonstanz gewartet und die Niveauänderung (gleich dem Volumen der nachgelaufenen Flüssigkeit) gemessen. Die Maximalnachlaufzeit betrug für Wasser nach Tabelle 2, Reihe III, bei Entnahme von 10 cc 35 Minuten. Um indes ganz sicher zu gehen, dass die abgelesene Menge auch tatsächlich dem Maximalnachlauf entspräche, habe ich das Flüssigkeitsniveau immer noch einmal nach Ablauf einer Stunde nachkontrolliert. Da nach meinen Erfahrungen die Nachlaufmengen bei der halbnormalen, fünffach normal salzsauren Zinnchlorürlösung gegenüber denen von Wasser nahezu das Doppelte betrugen, so hielt ich es in diesem Falle für geboten, jedesmal den Stand dieser Lösung erst etwa 2 Stunden nach Eintritt der Niveaukonstanz nochmals zu prüfen.

Tabelle 5.

1. Bestimmung des Nachlaufs für Wasser.

	I	II	III	Mittelwert
0— 2 cc	0,006 cc	0,005 cc	0,007 cc	0,006 cc
0— 4 »	0,012 »	0,013 »	0,011 »	0,012 »
0— 6 »	0,019 »	0,018 »	0,018 »	0,018 »
0— 8 »	0,023 »	0,023 »	0,025 »	0,024 »
0—10 »	0,030 »	0,029 »	0,030 »	**0,030** »

Die Nachläufe nehmen demnach proportional dem ausgeflossenen Volumen zu und betragen für Wasser pro cc 0,003 cc.

2. Bestimmung des Nachlaufs für Zinnchlorürlösung.

Da sich aus der vorhergehenden Tabelle ergibt, dass sich die Nachläufe bei Wasser genau proportional dem

entnommenen Volumen verhalten, so konnte ich mich bei Ausführung dieser Bestimmung für die Zinnchlorürlösung darauf beschränken, die Grösse des Nachlaufs lediglich für den halben und den ganzen Inhalt der Bürette zu messen.

	I.	II.	III.	IV.
0— 5 cc	0,027 cc	0,026 cc	0,028 cc	0,027 cc
		Mittelwert:		**0,027** »
0—10 cc	0,055 cc	0,054 cc	0,056 cc	0,055 »
		Mittelwert:		**0,055** »

Demnach bestätigen auch diese Bestimmungen die Proportionalität zwischen dem entnommenen Volumen Zinnchlorürlösung und der Nachlaufmenge. Ferner ergibt ein Vergleich der Nachläufe bei Anwendung von Wasser und Zinnchlorürlösung, dass diese im letzteren Falle fast den doppelten Wert erreichen, nämlich pro cc **0,005 cc** Zinnchlorür gegen . . . . . **0,003 cc** Wasser.

Berechnung des Wassergewichtes für jeden einzelnen Kubikzentimeter der Bürette mit Berücksichtigung des Nachlaufs.

Da nach Tabelle 5 für jeden Kubikzentimeter der Bürette 0,003 cc Nachlauf in Rechnung zu bringen sind, so findet man durch einfache Addition dieses Wertes zu den nach Tabelle 4 ermittelten Wassermengen die Wassergewichte für das wahre Volumen jedes einzelnen Kubikzentimeters der Bürette.

Tabelle 6.

1. cc	0,997 g	+	0,003 g	=	1,000 g
2. »	1,004 »	+	0,003 »	=	1,007 »
3. »	1,001 »	+	0,003 »	=	1,004 »
4. »	1,004 »	+	0,003 »	=	1,007 »
5. »	0,988 »	+	0,003 »	=	0,991 »
6. »	0,998 »	+	0,003 »	=	1,001 »
7. »	1,006 »	+	0,003 »	=	1,009 »
8. »	1,020 »	+	0,003 »	=	1,023 »
9. »	1,016 »	+	0,003 »	=	1,019 »
10. »	1,018 »	+	0,003 »	=	1,021 »
10 cc				=	**10,082 g**

Der auf diese Weise ermittelte Gesamtinhalt der Bürette stimmt also mit dem nach Tabelle 2 auf anderem Wege erhaltenen Wert, 10,077 g, sehr genau überein.

Berechnung des wahren Volumens der durch die Teilung abgegrenzten Kubikzentimeter der Bürette.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde das Wassergewicht für jeden einzelnen Kubikzentimeter der Bürette ermittelt. Um nun aus demselben das Volumen berechnen zu können, ist zu berücksichtigen, dass 1 Liter Wasser von 15° bei einem mittleren Barometerstande von 720 mm nicht 1000 g, sondern nur 998,12 g wiegt. Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses berechnet sich nun der Inhalt der auf der Bürette abgegrenzten Volumina aus den für dieselben im Vorhergehenden ermittelten Wassergewichten wie folgt:

Tabelle 7.

Wahres Volumen des 1. Kubikzentimeters	1,002 cc	Korrektur:	+ 0,002 cc
2. » »	1,009 »	» :	+ 0,009 »
3. » »	1,005 »	» :	+ 0,005 »
4. » »	1,008 »	» :	+ 0,008 »
5. » »	0,993 »	» :	— 0,007 »
6. » »	1,003 »	» :	+ 0,003 »
7. » »	1,011 »	» :	+ 0,011 »
8. » »	1,024 »	» :	+ 0,024 »
9. » »	1,021 »	» :	+ 0,021 »
10. » »	1,023 »	» :	+ 0,023 »

10 Kubikzentimeter = 10,099 cc

Demnach:

Wahres Volumen des 0.— 1. Kubikzentimeters	1,002 cc	Korrektur:	+ 0,002 cc
0.— 2. » »	2,011 »	» :	+ 0,011 »
0.— 3. » »	3,016 »	» :	+ 0,016 »
0.— 4. » »	4,024 »	» :	+ 0,024 »
0.— 5. » »	5,017 »	» :	+ 0,017 »
0.— 6. » »	6,020 »	» :	+ 0,020 »
0.— 7. » »	7,031 »	» :	+ 0,031 »
0.— 8. » »	8,055 »	» :	+ 0,055 »
0.— 9. » »	9,076 »	» :	+ 0,076 »
0.—10. » »	10,099 »	» :	+ 0,099 »

Das wahre Volumen der Bürette beträgt demnach nicht 10 cc, sondern 10,099 cc und ist also um 0,009 cc grösser als ihrer Teilung entspricht, was einer Differenz von fast 1% gleichkommt.

Anfertigung der Korrektionstabelle.

Handelt es sich im praktischen Falle darum, Wasser oder verdünnte wässrige Lösungen mit Hilfe der Bürette unter Einhaltung des 3 Tropfen-Tempos und unter Nichtberücksichtigung des Nachlaufes abzumessen, so wäre eine Korrektionstabelle einfach in der Weise zu berechnen, dass von den in Tabelle 7 angegebenen wahren Volumina die für jedes Kubikzentimeter Wasser gemessenen Nachläufe von 0,003 cc in Abzug gebracht werden.

Da ich indessen die Bürette ausschliesslich zur Abmessung meiner Zinnchlorürlösung benützte, so war ich in diesem speziellen Falle gezwungen, für diese Lösung auch eine besondere Korrektionstabelle anzufertigen. Die hiezu notwendigen Daten ergaben sich aus Tabelle 7, wonach für jedes Kubikzentimeter eine Nachlaufmenge von 0,005 cc in Abzug zu bringen war.

Tabelle 8.

				Korrektur:
1.	Kubikzentimeter 1,002 cc	— 0,005 cc	= 0,997 cc	— 0,003 cc
2.	» 1,009 »	— 0,005 »	= 1,004 »	+ 0,004 »
3.	» 1,005 »	— 0,005 »	= 1,000 »	— 0,000 »
4.	» 1,008 »	— 0,005 »	= 1,003 »	+ 0.003 »
5.	» 0,993 »	— 0,005 »	= 0,988 »	— 0,012 »
6.	» 1,003 »	— 0,005 »	= 0,998 »	— 0,002 »
7.	» 1,011 »	— 0,005 »	= 1,006 »	+ 0,006 »
8.	» 1,024 »	— 0,005 »	= 1,019 »	+ 0,019 »
9.	» 1,021 »	— 0,005 »	= 1,016 »	+ 0,016 »
10.	» 1,023 »	— 0,005 »	= 1,018 »	+ 0,018 »

Demnach sind bei der Abmessung von Zinnchlorürvolumina für die Werte der Bürettenteilung folgende korrigierte Werte zu setzen:

0.— 1.	Kubikzentimeter 0,997 cc	Korrektur:	— 0,003 cc
0.— 2.	» 2,001 »	»	+ 0,001 »
0.— 3.	» 3,001 »	»	+ 0,001 »
0.— 4.	» 4,004 »	»	+ 0,004 »
0.— 5.	» 4,992 »	»	— 0,008 »
0.— 6.	» 5,990 »	»	— 0,010 »
0.— 7.	» 6,996 »	»	— 0,004 »
0.— 8.	» 8,015 »	»	+ 0,015 »
0.— 9.	» 9,031 »	»	+ 0,031 »
0.—10.	» 10,049 »	»	+ 0,049 »

Die Zwischenwerte zu diesen experimentell bestimmten Zahlen werden durch Interpolation gefunden. Zur bequemen Benützung der so gewonnenen Zahlen fertigte ich mir eine Korrektionstafel an, von der ich hier zum Schlusse noch einen Teil beifüge.

Wahres Volumen der Bürette für Wasser von 15° und den Barometerstand von 720 mm.		**Volumen für die Zinnchlorürlösung** bei einer Auslaufgeschwindigkeit von 3 Tropfen pro sec. und sofortiger Ablesung.
0,000 cc	0	0,000 cc
0,100 »	—	0,100 »
0,200 »	—	0,199 »
0,301 »	—	0,299 »
0,401 »	—	0,399 »
0,501 »	—	0,499 »
0,601 »	—	0,598 »
0,701 »	—	0,698 »
0,802 »	—	0,798 »
0,902 »	—	0,897 »
1,002 »	1	0,997 »
1,103 »	—	1,097 »
1,204 »	—	1,198 »
1,305 »	—	1,298 »
1,406 »	—	1,399 »
1,507 »	—	1,499 »
1,607 »	—	1,599 »
1,708 »	—	1,700 »
1,809 »	—	1,800 »
1,910 »	—	1,901 »
2,011 »	2	2,001 »

Inhalts-Übersicht.

	Seite
Einleitung	1
Vorbereitender Teil:	2—36
I. Konzentration, Zusammensetzung und Eigenschaften der Lösungen	2— 9
a) der Zinnchlorürlösung	2— 7
b) der Jodlösung	7— 9
II. Stärke als Indikator	9—16
III. Kontrollmaterial	16—23
1. Elementares Jod	16—17
2 Kaliumjodat	17
3. Metallisches Eisen	18—23
4. Eisenoxyd	23
5. Eisenchloridlösung	23
IV. Allgemeines über das Titrieren von Zinnchlorür mit Jodlösung	23- 29
V. Apparatur	29—36
Experimenteller Teil:	36—62
Einstellung der Zinnchlorürlösung auf die unter III. genannten Kontrollmaterialien	36—56
Uebersicht und Kritik der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Wirkungswerte der Zinnchlorürlösung	56—62
Zusammenfassung der Ergebnisse	62—65
Anhang:	65—75
Kalibrierung einer in $^1/_{100}$ cc eingeteilten Bürette von 10 cc Inhalt	65—75